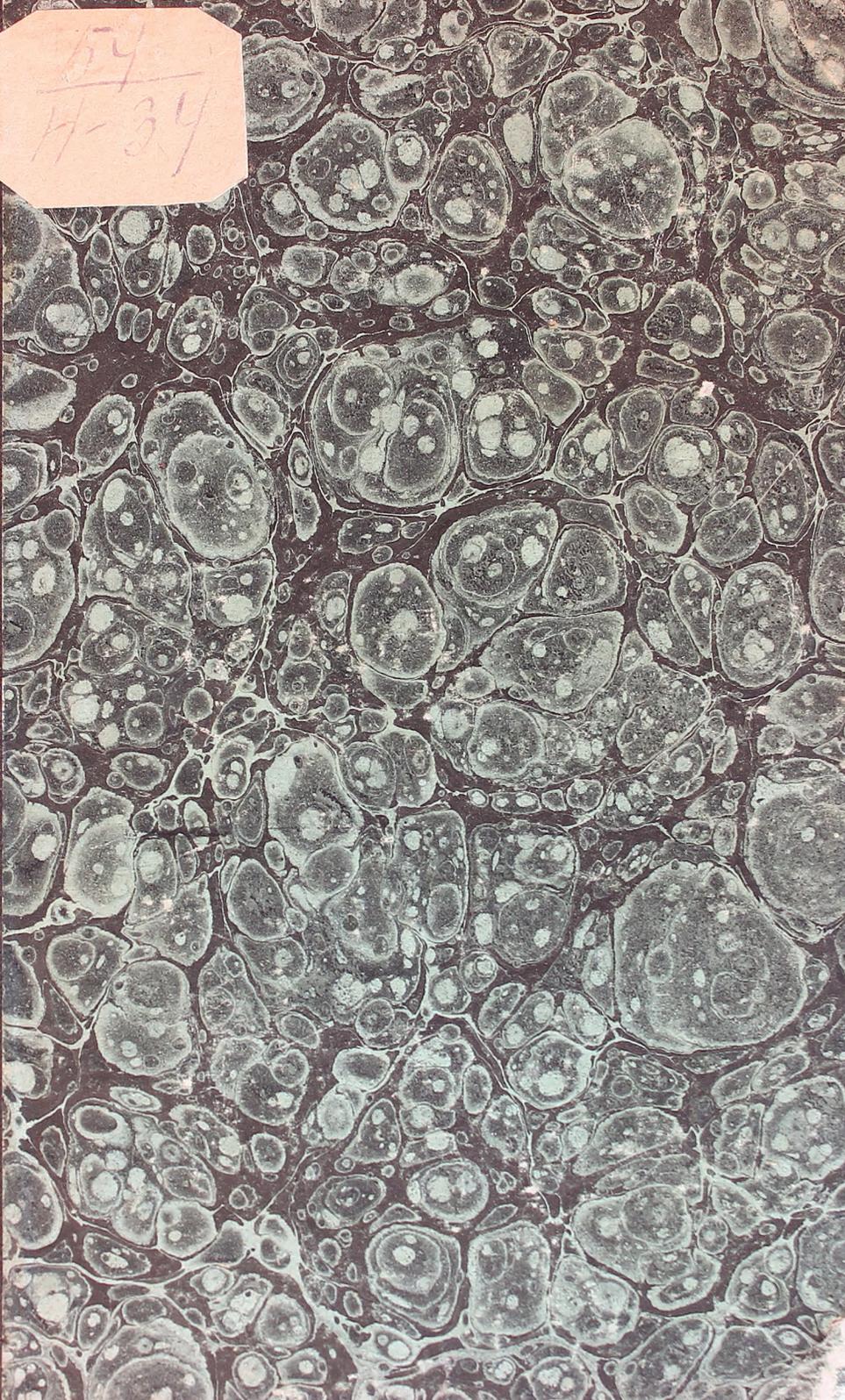


54
H-34



Д-РЪ АЛЕКС. НАУМАННЪ.

Профессоръ химіи Гиссинскаго Университета.

ОСНОВНЫЯ УЧЕНІЯ ХИМІИ

ДЛЯ СТУДЕНТОВЪ.

ПЕРЕВЕЛИ СЪ НѢМЕЦКАГО

С. Розенгартъ и І. Мандельштамъ.

3252

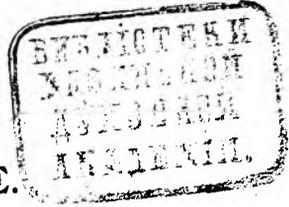
№ Инв. 154 $\frac{1}{9}$
№ Хр. Кат. 1256
Б. К. Д. А.

МОСКВА:

Типографія Э. Лесневъ и Ю. Романъ, Арбатъ, д. Каринской.

1883.

Дозволено цензурою. Москва, 22-го Марта 1883 года.



ПРЕДИСЛОВІЕ.

Въ этомъ сочиненіи развиваются впервые, можно сказать, тѣ понятія, на которыхъ зиждется современныя воззрѣнія химіи. Они основаны преимущественно на такихъ фактахъ, которые выдвинули гипотезу о химическихъ атомахъ и наконецъ химическую атомистическую теорію въ ея теперешнемъ видѣ. Степень же вѣроятности всѣхъ многочисленныхъ и простыхъ отношеній, существующихъ, по воззрѣніямъ современной химіи, между такимъ громаднымъ количествомъ разнообразныхъ фактовъ, основывается на допущеніи атомныхъ и молекулярныхъ вѣсовъ элементовъ. Но выводы атомныхъ вѣсовъ опираются въ настоящее время на физическія свойства химическихъ соединений, а именно на плотность въ газообразномъ состояніи и на теплоемкость. Изъ этихъ свойствъ и законовъ, управляющихъ ими, выводятся атомные и молекулярные вѣса въ настоящее время съ большою вѣроятностью.

Затѣмъ, на основаніи сложныхъ соединеній въ газообразномъ состояніи выводится атомность элементарныхъ атомовъ, я говорю въ газообразномъ состояніи, такъ какъ въ настоящее время величины молекулъ тѣмъ опредѣлены только для газовъ. Для тѣхъ элементовъ, которые не даютъ летучихъ соединеній, атомность опредѣляется изъ атомныхъ вѣсовъ молекулъ ихъ соединеній. Изъ атомности вытекаютъ господствующія воззрѣнія о строеніи химическихъ соединеній, которыя вводятъ, такъ сказать, научную систему въ современную химію. Эти воззрѣнія уясняются только послѣ изло-

женія общаго ученія и послѣ болѣе близкаго знакомства съ отдѣльными соединеніями и нѣкоторыми классами углеродистыхъ соединеній, которыя въ настоящее время собственно и обосновываютъ эти воззрѣнія.

За отдѣломъ 'о составѣ химическихъ соединеній мы коснемся въ послѣдней главѣ и измѣненій въ составѣ, т. е. изложимъ ученіе о химическихъ явленіяхъ. При этомъ покажемъ, что химическія разложенія и двойныя разложенія зависятъ отъ составныхъ частей соединеній и преимущественно отъ ихъ энергіи; и наконецъ пояснимъ нѣкоторыми примѣрами, какъ химическія двойныя разложенія обуславливаются принципомъ наибольшей работы, закономъ наибольшаго развитія тепла, или иными словами, обуславливаются стремленіемъ образовывать наиболѣе прочныя тѣла и употребленіемъ наибольшей энергіи для разрушенія атомовъ. Здѣсь даны и примѣры, и термохимическія данныя, касающіяся раздѣленія металловъ сѣроводородомъ, которое знакомо всѣмъ начинающимъ заниматься аналитической химіей.

Я пользовался многими источниками, но считалъ ихъ лишнимъ приводить, за исключеніемъ тѣхъ, въ которыхъ у различныхъ изслѣдователей получались разные результаты. Тѣмъ же, которые желали бы болѣе подробно ознакомиться съ источниками, я могу указать на мое сочиненіе «общая и физическая химія», въ которомъ приводится болѣе подробный и болѣе богатый фактичскій матеріалъ. Впрочемъ это сочиненіе касается только части содержанія вышесказаннаго произведенія, и мы здѣсь имѣли въ виду удовлетвореніе потребностямъ учащихся, стремящимся стать въ уровень съ этими современными вопросами.

Гиссенъ. Іюль 1879 года.

Авторъ.

I. Матерія и сила.

1. Задача химіи, элементъ, атомъ и молекула.

Химія занимается изслѣдованіемъ состава тѣлъ. Она же изучаетъ составныя части тѣлъ, ихъ взаимное расположеніе и подвижное состояніе, а также обуславливаемыя ими свойства тѣлъ и взаимныя отношенія ихъ къ другимъ.

Въ преслѣдованіи этой цѣли химія опирается на относящіяся сюда два основныхъ закона, на которыхъ зиждется современное состояніе естествознанія, а именно: на законахъ вѣчности матеріи и вѣчности силъ.

Естествознаніе стремится объяснять всѣ наблюдаемыя явленія природы различнаго рода движеніемъ тѣлъ и ихъ составныхъ частей. Что же касается до состава тѣлъ, изслѣдованіе которыхъ преимущественно составляетъ предметъ химіи, то многократнымъ опытомъ пришли къ тому фактическому выводу, что всѣ безъ исключенія тѣла состоятъ изъ одного или нѣсколькихъ веществъ изъ числа 70, неспособныхъ къ превращенію другъ въ друга, т. е. даютъ таковыя при надлежащемъ обращеніи съ ними; эти же тѣла оказались неспособными до этого времени къ разложенію на разнородныя и вслѣдствіе этого болѣе простыя составныя части. Ихъ называютъ элементами или простыми тѣлами. Отсюда, на химическій элементъ мы отнюдь не должны смотрѣть какъ на тѣло, абсолютно неспособное къ разложенію, но какъ на такое, котораго до сихъ поръ не удалось разложить на болѣе простыя составныя части; вслѣдствіе этого тѣ тѣла, которыя, по неспособности своей къ дальнѣйшему разложенію, извѣстны были прежде подъ именемъ простыхъ, впоследствии, когда съ усовершенствованіемъ методовъ изслѣдованія въ естествознаніи, ихъ удалось разложить, были вычеркнуты изъ списка простыхъ тѣлъ. Такъ, напримеръ, считали до начала нынѣшняго столѣтія окись калия за

элементъ, такъ какъ дальнѣйшее разложеніе его было тогда невозможно; когда же впослѣдствіи удалось разложить ее на извѣстный уже элементъ — кислородъ и неизвѣстный — металлическій калий, она была исключена изъ числа простыхъ тѣлъ.

То, что считалось почти до половины настоящаго столѣтія элементомъ ураномъ, оказалось впослѣдствіи окисью урана, т. е. тѣломъ, состоящимъ изъ кислорода и металла урана. То же самое относительно элемента ванадія: что двадцать лѣтъ тому назадъ считалось элементомъ ванадіемъ, оказалось впослѣдствіи, по разложеніи, состоящимъ изъ двухъ простыхъ тѣлъ: изъ открытаго раньше кислорода и неизвѣстнаго элемента, названнаго ванадіемъ.

Всякое данное тѣло содержитъ извѣстные элементы въ постоянномъ количественномъ отношеніи, такъ напримѣръ виноваръ или сѣрнистая ртуть состоитъ только изъ сѣры и ртути и болѣе ни изъ какого другаго элемента, притомъ на сто вѣсовыхъ частей виновари приходится постоянно 86,2 в. ч. ртути и 13,8 в. ч. сѣры и каждый изъ этихъ двухъ элементовъ даннаго соединенія не входитъ ни въ большемъ, ни въ меньшемъ количественномъ отношеніи. Итакъ, всѣ элементы, входящіе въ составъ сложныхъ тѣлъ, находятся въ послѣднихъ въ постоянномъ опредѣленномъ количествѣ.

Но опытъ также показалъ, что тѣла, состоящія изъ одинаковыхъ элементовъ, входящихъ въ одинаковомъ количественномъ отношеніи, могутъ обладать различными физическими и химическими свойствами, вслѣдствіе чего принимаются за совершенно различныя тѣла. Такъ есть большое количество тѣлъ, состоящихъ изъ 58,8 проц. углерода, 9,8 проц. водорода, и 31,4 проц. кислорода, тѣмъ не менѣе они отличаются между собою запахомъ, плотностью и точкою кипѣнія. При дѣйствіи на нихъ гидрата калия мы въ одномъ случаѣ получаемъ валеріановокислый калий и воду, въ другомъ — калийную соль масляной кислоты и метиловый спиртъ, въ третьемъ — пропионовокислый калий и этиловый спиртъ, въ четвертомъ — уксуснокислый калий и пропиловый спиртъ и т. д. Итакъ мы имѣемъ здѣсь много химически различныхъ между собою тѣлъ, не смотря на то, что всѣ они состоятъ изъ одинаковыхъ элементовъ, входящихъ въ одинаковомъ количественномъ отношеніи. На основаніи вышесказаннаго нельзя предположить, чтобы въ сложныхъ тѣлахъ при химическихъ со-

единеніяхъ отдѣльные элементы были расположены равномерно въ пространствахъ и чтобы равномерно проникались другъ другомъ, потому что въ противномъ случаѣ изъ однихъ и тѣхъ же элементовъ, при одномъ и томъ же количествѣ ихъ, могло бы образоваться только одно опредѣленное тѣло. А потому остается только допустить гипотезу о различномъ распредѣленіи элементовъ въ отношеніи другъ къ другу. Различнымъ расположеніемъ элементовъ въ пространствахъ и различной ихъ группировкой объясняется состояніе различныхъ тѣлъ, состоящихъ изъ одинаковыхъ элементовъ при одинаковомъ количествѣ ихъ. Такъ какъ всякое сложное тѣло, при всевозможномъ механическомъ дробленіи остается всетаки однороднымъ, то отсюда можно заключить, что частички элементовъ, извѣстнымъ образомъ расположенны другъ около друга, чрезвычайно малы. Придерживаясь такого взгляда, мы приходимъ къ тѣмъ же заключеніямъ и относительно самихъ элементовъ, изъ которыхъ многіе извѣстны въ различныхъ, переходящихъ другъ въ друга состояніяхъ. Этотъ фактъ находитъ себѣ неопровержимое объясненіе въ томъ, что при химическихъ соединеніяхъ, какъ сказано уже, маленькія частички даннаго элемента сгруппированы въ различныхъ его состояніяхъ различнымъ образомъ. Противъ того, что матерія непрерывно наполняетъ пространство, и въ пользу того, что тѣла состоятъ изъ отдѣльныхъ частичекъ, можно привести: различную плотность, твердость, упругость, различныя состоянія агрегатовъ, расширеніе отъ тепла, кристаллизація, спайность кристалловъ, различная форма плоскостей и цвѣта. Однако не будемъ больше заниматься изложеніемъ вышесказанныхъ положеній, служащихъ основою для современнаго естествознанія, т. е. господствующихъ гипотезъ о прерывности матеріи, такъ какъ начертанныя и ниже изложенныя химическія точки зрѣнія довольно ясно обосновываютъ современныя представленія о составѣ тѣлъ.

Прерывность составныхъ частей сложныхъ тѣлъ, или химическихъ соединеній, необходимо приводитъ насъ къ атомистической гипотезѣ. Рассмотримъ напримѣръ какое нибудь сложное тѣло, какъ квоваръ. Это тѣло состоитъ изъ 32 в. ч. сѣры и 200 в. ч. ртути. Его считаютъ за химическое соединеніе, а не за механическую смѣсь, состоящую изъ сѣры и ртути, такъ какъ какое бы ничтожное количество пзъ этого соединенія мы ни брали и ни рассматривали подъ микроскопомъ, оно всегда обажется однороднымъ

тѣломъ, рѣзко отличающимся своими свойствами какъ отъ сѣры, такъ и отъ ртути. Посредствомъ растиранія можно киноварь раздробить на весьма мелкія частички и каждая изъ нихъ состоитъ всетаки изъ сѣры и ртути, которыя, какъ выше было сказано, отдѣляются еще промежутками. Если мы станемъ представлять себѣ механическое дѣленіе все далѣе и далѣе, то наконецъ дойдемъ до предѣла, переходя который, получимъ частички не прежней киновари, но содержація или одну сѣру, или одну ртуть, т. е. частичка киновари какъ-бы расколота на свои составныя части — на ртуть и сѣру. Мы такимъ образомъ, посредствомъ воображаемаго дѣленія киновари, дошли до такой величины частицы, которая не допускаетъ дальнѣйшаго дѣленія безъ того, чтобы киноварь не разложилась на отдѣльные продукты. Такую частичку мы называемъ *атомомъ* киновари. Само собою разумѣется, что этотъ, такъ называемый, атомъ киновари еще способенъ къ химическому дѣленію на сѣру и ртуть. Съ точки зрѣнія атомистической гипотезы, всѣ сложныя тѣла состоятъ изъ весьма малыхъ частицъ, которыя уже неспособны къ дальнѣйшему дѣленію безъ того, чтобы получаемые продукты отъ дѣленія не сдѣлались отличными отъ первоначально взятаго тѣла. Атомы обозначаютъ весьма малыя величины субстанціи, которыя сами по себѣ существуютъ или сами собою наполняютъ пространство.

Что же касается до неразлагаемыхъ тѣлъ, т. е. до элементовъ, то понятіе объ атомѣ у нихъ соответствуетъ понятію объ атомѣ сложныхъ тѣлъ, если на элементъ смотрѣть такъ же, какъ на сложное тѣло, состоящее изъ однородныхъ частей, что весьма вѣроятно. Если же на элементъ смотрѣть какъ на простое тѣло, то атомомъ нужно считать весьма малую, недѣлимую величину. Такимъ образомъ отличаютъ *элементарный атомъ*, т. е. весьма малую величину элемента, входящую въ составъ атома химически сложнаго тѣла. Такъ, напримѣръ, атомъ киновари мы представляемъ себѣ состоящимъ изъ элементарныхъ атомовъ ртути и сѣры, какъ изъ самыхъ малыхъ величинъ, какія только можно себѣ представить существующими въ пространствѣ. Отсюда вытекаетъ необходимость различать двухъ родовъ атомы, двухъ родовъ малыя величины:

Наименьшее количество всякаго тѣла, какое только можетъ существовать въ свободномъ состояніи, какое движется какъ нѣчто цѣлое и какое кромѣ того способно къ химическому взаимодей-

ствію, называютъ *молекулой*; а то наименьшее количество, какое входитъ въ молекулу, какъ составная ея часть, называютъ *атомомъ*.

Молекула каждаго тѣла, т. е. самая малая величина его, которую только можно представить себѣ какъ нѣчто цѣлое, бываетъ различна, смотря по тому, въ какомъ состояніи находится данное тѣло: газообразномъ ли, въ жидкомъ, или въ твердомъ. Въ главѣ «о молекулахъ жидкихъ и твердыхъ тѣлъ» приведенные факты достаточно поясняютъ, что молекулы тѣла въ жидкомъ или твердомъ состояніи можно разсматривать какъ агрегатъ газообразныхъ молекулъ; но до сихъ поръ, какъ мы видѣли, оказалось только возможнымъ опредѣлить газообразныя молекулы.

Вообще до сихъ поръ невозможно опредѣлить абсолютнаго вѣса атома или молекулы, а только относительный вѣсъ. Когда, напр., говорятъ, что атомный вѣсъ ртути равняется 200, или сѣры — 32, то подъ этимъ только подразумѣваютъ, что атомъ ртути въ $6\frac{1}{4}$ тяжеле атома сѣры.

Вышеизложенныя понятія, получившія вполнѣ полное развитіе, привели къ тому, что атомистическая гипотеза и отсюда вытекающіе методы опредѣленія атомнаго вѣса не нуждаются болѣе въ философскомъ обоснованіи, а являются какъ необходимое слѣдствіе изъ многочисленныхъ фактическихъ данныхъ. Вслѣдствіе этого современное химическое атомистическое ученіе кромѣ названія ничего общаго не имѣетъ съ тѣмъ атомистическимъ ученіемъ, котораго держались древніе философы. Съ изложеніемъ послѣдняго ученія думали отнять всякую почву какъ у натуралистическаго, такъ и у химическаго ученія объ атомахъ; но это чудовищное предубѣжденіе, судя по предъидущимъ и послѣдующимъ разсужденіямъ, которыя основываютъ это ученіе на опредѣленіи атомнаго вѣса, могло лишь явиться вслѣдствіе совершеннаго незнакомства съ атомистической теоріей, принятой въ современномъ естествознаніи.

2. Постоянство матеріи и силы.

Уже три четверти столѣтій какъ химикъ обыкновенно подвергаютъ взвѣшиванію всѣ изслѣдуемыя тѣла во всѣхъ стадіяхъ ихъ измѣненій, и при этомъ никогда не наблюдалось ни прибавленія, ни убавленія въ вѣсѣ химически реагирующихъ другъ на друга веществъ.

Сумма конечныхъ продуктовъ, происходящихъ при химическомъ взаимодействіи, равняется вѣсу первоначально взятыхъ тѣлъ.

Такого промежутка времени было достаточно, чтобы мало по малу проникло сознаніе въ томъ, что матерія не можетъ ни создаваться, ни уничтожаться, а можетъ только различно распредѣляться, или обнаруживаться въ различныхъ видахъ. Вѣчность матеріи въ настоящее время признана уже всѣми, и мы уже давно привыкли видѣть во всѣхъ видоизмѣненіяхъ матеріи только различное распредѣленіе и различную комбинацію величинъ входящихъ элементовъ. Такимъ образомъ при всѣхъ химическихъ изслѣдованіяхъ *несозидаемость* и *неуничтожаемость* матеріи принимается за неоспоримое.

Но уже 30 лѣтъ какъ въ наукѣ утвердилось убѣжденіе о вѣчности, т. е. о *несозидаемости* и *неуничтожаемости* того, что въ обыденной жизни называютъ *силой*, или лучше *работой*, или еще удачнѣе *энергіей*. Всѣ такъ называемыя силы, или работы, или энергіи находятъ себѣ источникъ въ дѣйствительномъ или возможномъ движеніи матеріи и мельчайшихъ частичекъ ея. Законъ сохраненія силы или энергіи понемногу началъ расширять свои предѣлы, послѣ того какъ опытъ безъ изытія показалъ, что сила, или, лучше сказать, энергія не можетъ ни созидаться, ни уничтожаться: *сумма энергіи также постоянна, какъ и сумма матеріи* и при всѣхъ видоизмѣненіяхъ бываетъ только различное подраздѣленіе постоянного запаса энергіи въ матеріи.

Всѣ химическія явленія и вслѣдствіе этого всѣ пзмѣненія въ распредѣленіи элементарныхъ атомовъ тѣсно связаны съ измѣненіемъ запаса энергіи; прямой же смыслъ измѣненія запаса энергіи обозначаетъ возможность или невозможность при извѣстныхъ условіяхъ химически реагировать.

Связь, существующая между пзмѣненіемъ въ распредѣленіи атомовъ и взглядомъ на запасъ энергіи, даетъ намъ ясную картину химическихъ явленій, какъ это будетъ впоследствии изложено въ послѣдней главѣ (35).

Что же касается до различныхъ, превращающихся другъ въ друга формъ энергіи, то, по нижеслѣдующему обзору, ихъ можно привести къ двумъ видамъ.

Разсматриваемая энергія представляется:

1) въ дѣйствительномъ движеніи большихъ массъ, напр.: дви-

женіе воздуха (вѣтеръ), вѣтряныхъ или водяныхъ мельницъ и мельничныхъ колесъ;

2) въ возможномъ движеніи большихъ массъ, встрѣчающихся на пути препятствія, какъ напр. движеніе воды на горы;

3) въ дѣйствительномъ движеніи массовыхъ частицъ, какъ напр.: движеніе частицъ воздуха въ пневматическихъ машинахъ;

4) въ возможномъ движеніи массовыхъ частицъ, встрѣчающихся на пути препятствія, какъ напр.: движеніе угля и кислорода, составныхъ частей пороха, свѣтильнаго газа и кислорода въ газовыхъ машинахъ.

Если желаемъ группировать всѣ роды энергіи по состоянію покоя и движенія, то будутъ слѣдующія подраздѣленія:

- 1) Энергія движенія
 - a) большихъ массъ
 - b) массовыхъ частицъ
- 2) Энергія покоя
 - a) большихъ массъ
 - b) массовыхъ частицъ

Какъ только энергія въ одной какой-либо формѣ прекращается, тотчасъ она является въ одной или нѣсколько другихъ формахъ энергіи, равныхъ по величинѣ первой формѣ. Отношеніе величинъ при такомъ превращеніи можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ:

$$PS = \frac{MV^2}{2} \dots \dots \dots I$$

гдѣ P обозначаетъ давленіе въ вѣсовыхъ единицахъ, S — пространство, пройденное массой отъ начала движенія; PS поэтому обозначаетъ величину работы, которая потребляется для того, чтобы

массѣ M сообщить скорость V ; $\frac{MV^2}{2}$ обозначаетъ живую силу, ко-

торая представляетъ запасъ работы PS въ движущейся массѣ M со скоростью V ¹⁾.

¹⁾ Выводъ этого уравненія, а также полное разъясненіе закона преараченія энергіи посредствомъ примѣровъ можно найти въ моемъ сочиненіи: «Die allgem. und physik. Chemie» стр. 7.

Прим. автора.

Если запасъ работы превращается въ тепло, или же наоборотъ, если черезъ потребление тепла производится работа, то по многочисленнымъ измѣреніямъ нашли, что они находятся въ такомъ соотношеніи, что тепловая единица соотвѣтствуетъ 425 единицамъ работы, или единица работы соотвѣтствуетъ $\frac{1}{425}$ тепловой единицы.

При этомъ $\frac{MV^2}{2}$ обозначаетъ сумму живыхъ силъ, производящихъ тепловыя движенія въ отдѣльныхъ массовыхъ частичкахъ. *Работа, производимая одной тепловой единицей, или механической эквивалентъ тепла = 425 килограммометрамъ.*

3. Газообразное состояніе; законъ Авогардо.

Молекулы въ газообразномъ состояніи движутся прямолинейно, пока не сталкиваются на пути съ другими молекулами, или съ какимъ-нибудь другими препятствіями; затѣмъ, тотчасъ отскакиваютъ отъ шарообразныхъ эластическихъ частицъ, чтобы снова принять прямолинейное направленіе и т. д.

Въ пользу такого взгляда на газообразное состояніе говоритъ непосредственное микроскопическое наблюденіе надъ колеблющимся движеніемъ носящихся въ воздухѣ пылинокъ. Это явленіе объясняется тѣмъ предположеніемъ, что пылинки увлекаются въ круговоротъ движенія постоянными и дѣйствующими въ различныхъ направленіяхъ толчками газовыхъ молекулъ. Свойства газовъ, въ особенности — давленіе, расширеніе, диссоціація, диффузія и теплоемкость и т. д. находятъ себѣ въ обыкновенномъ представленіи о веществѣ газа самое удачное и даже единственное объясненіе. Исходя изъ такого основнаго понятія о подвижномъ состояніи газа и пренебрегая при этомъ объемомъ каждой молекулы по отношенію ко всему объему газа, мы должны выразить давленіе газа черезъ сумму всѣхъ толчковъ, которые газовыя молекулы производятъ на встрѣчающіяся имъ во время ихъ движенія тѣла. Вслѣдствіе этого, давленіе на единицу поверхности зависитъ: 1) отъ массы отдѣльныхъ газовыхъ молекулъ; 2) отъ скорости газовыхъ молекулъ; 3) отъ числа дѣйствующихъ молекулъ; 4) отъ объема газа, т. е. отъ пространства, которое занимаетъ данная газовая масса.

Положимъ, что отыскивается зависимость давленія отъ массы отдѣльныхъ молекулъ и ихъ скоростей. Пусть будетъ масса одной молекулы m , и скорость ея — c ; масса другой же — M и скорость ея C ; тогда сила толчковъ будетъ въ прямомъ отношеніи къ массамъ и ихъ скоростямъ и такимъ образомъ прямо пропорціональна результатамъ, полученнымъ отъ движенія, т. е. отношеніе силы толчковъ = $\frac{mc}{MC}$. Число же толчковъ, производимыхъ въ одинаковое время молекулами, опять-таки прямо пропорціонально ихъ скоростямъ, т. е. = $\frac{c}{C}$. Отсюда, давленіе отдѣльныхъ молекулъ въ зависимости отъ массъ и скоростей выразится:

$$\frac{pmc}{PMC} = \frac{MC^2}{mc^2} = \frac{\frac{mc^2}{2}}{\frac{MC^2}{2}} \dots \dots \dots \text{II}$$

т. е. давленія относятся между собою, какъ живыя силы движущихся молекулъ.

Подъ живой силой молекулярнаго движеніе газа должно подразумѣвать среднюю величину живой силы молекулы. Отдѣльныя молекулы во время своего безпрерывнаго и различнымъ образомъ совершающагося движенія должны показывать колебанія въ своихъ скоростяхъ, и въ каждую единицу времени должны обладать различной живой силой: $\frac{mc_1^2}{2}$, $\frac{mc_2^2}{2}$, $\frac{mc_3^2}{2}$... и т. д. при постоянной живой силе всей массы, но дѣйствіе, оказываемое давленіемъ, таково, какъ будто бы и молекулы имѣли равную между собой среднюю живую силу:

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{\frac{mc_1^2}{2} + \frac{mc_2^2}{2} + \frac{mc_3^2}{2} + \dots}{n}$$

Зависимость давленія отъ газоваго объема и отъ числа молекулъ отыскивается на основаніи слѣдующихъ соображеній. Вообразимъ себѣ n газовыхъ молекулъ, отстоящихъ другъ отъ друга на равномъ разстояніи и находящихся въ состояніи покоя, на

пространствѣ v куб. саж. Тогда приходится на одну куб. ед.

$n_1 = \frac{n}{v}$ молекулъ; на единицѣ же длины равнаго разстоянія прихо-

дится $l = \sqrt[3]{\frac{n}{v}}$, а на единицѣ поверхности $f = \left(\sqrt[3]{\frac{n}{v}}\right)^2$ моле-

кулъ. Въ другомъ случаѣ вообразимъ себѣ N молекулъ на

пространствѣ V куб. ед.; тогда придется на куб. ед. $N_1 = \frac{N}{V}$ моле-

кулъ; на единицѣ длины равнаго разстоянія $L = \sqrt[3]{\frac{N}{V}}$; на еди-

ницѣ поверхности $F = \left(\sqrt[3]{\frac{N}{V}}\right)^2$ молекулъ.

Въ состояніи движенія давленіе на единицу поверхности должно быть пропорціонально числу ударяющихся въ извѣстное время о данную поверхность молекулъ, т. е. съ одной стороны оно должно быть прямо пропорціонально числу находящихся на ней въ извѣстное время молекулъ, потому что послѣднія одновременно ударяются о нее; а съ другой стороны должно быть прямо пропорціонально числу находящихся на единицѣ длины молекулъ, такъ какъ эти послѣднія тѣмъ чаще сталкиваются съ данной поверхностью, чѣмъ меньше разстояніе между молекулами или между извѣстными массами молекулярныхъ слоевъ. Если обозначимъ давленіе, производимое n молекулами при объемѣ v , черезъ pn_1 , а давленіе, производимое N молекулами при объемѣ V , черезъ PN_1 , то получимъ:

$$\frac{pn_1}{PN_1} = \frac{\left(\sqrt[3]{\frac{n}{v}}\right)^2 \sqrt[3]{\frac{n}{v}}}{\left(\sqrt[3]{\frac{N}{V}}\right)^2 \sqrt[3]{\frac{N}{V}}} = \frac{\frac{n}{v}}{\frac{N}{V}} = \frac{nv}{NV} = \frac{n_1}{N_1} \dots \dots \dots \text{III}$$

т. е. давленіе прямо пропорціонально числу молекулъ и обратно пропорціонально объему, или давленіе прямо пропорціонально числу молекулъ въ единицу объема. То же самое открылъ Мариоттовъ законъ при помощи опыта. — Если отношеніе между давленіями $\frac{p}{P}$, производимыми при какихъ угодно условіяхъ, поставить въ зависимость отъ числа молекулъ на единицѣ объема, выраженнаго

через $\frac{pn_1}{PN_1}$, и отъ массъ и скоростей молекулъ, выраженныхъ черезъ $\frac{pmc}{PMC}$, то, по сравненіи уравненія II и III, получимъ:

$$\frac{p}{P} = \frac{pn_1}{PN_1} \cdot \frac{pmc}{PMC} = \frac{nV \frac{mc^2}{2}}{Nv \frac{MC^2}{2}} = \frac{n_1 \frac{mc^2}{2}}{N_1 \frac{MC^2}{2}} \dots \dots \dots \text{IV}$$

т. е. давление газа прямо пропорціонально числу и живой силъ молекулъ и обратно пропорціонально объему газа, или давление прямо пропорціонально числу молекулъ на единицу объема и прямо пропорціонально средней живой силъ отдѣльныхъ молекулъ.

Теперь остается выразить живую силу $\frac{mv^2}{2}$ молекулярнаго движенія въ зависимости отъ температуры t . По закону Гей-Люссака давление газа, при одинаковомъ объемѣ, если только пренебречь взаимнымъ притяженіемъ молекулярныхъ частицъ, въ особенности когда газъ находится въ разрѣженномъ состояннн, увеличивается, при повышеніи температуры на 1^0 , на 0,00364166, или приблизительно на $\frac{1}{275}$ часть давленія. при 0^0 , какова бы при этомъ ни была его плотность. Если такимъ образомъ обозначимъ давленія, соответствующія температурамъ t_0, t_1, t_2 , серезъ p_0, p_1, p_2 , то получимъ:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_0 + \frac{t_1}{275} p_0}{p_0 + \frac{t_2}{275} p_0} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

гдѣ T_1 и T_2 обозначаютъ такъ называемую абсолютную температуру, если считать отъ -275^0C ¹⁾. При этомъ по закону Мариотта

1) Въ виду того, что здѣсь не приведено ясное опредѣленіе «абсолютной температуры», мы считаемъ необходимымъ дать точное понятіе о ней: по закону Гей-Люссака газы расширяются, при увеличенн температуры на одинъ градусъ, на $\frac{1}{275}$ давпаго объема, а потому 275 об. какого-нибудь газа, при повышенн температуры на 1^0 , расширятся на 1 об.: при повышенн же температуры отъ

давленіе находится въ зависимости отъ плотности или отъ числа $\frac{n_1}{v_1}$ и $\frac{n^2}{v^2}$ молекулъ, содержимыхъ въ равныхъ объемахъ. А потому, если температура и число молекулъ равныхъ объемовъ какого-нибудь газа измѣняется, то по закону Мариотта и Гей-Люссака должно быть:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{n_1}{v_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}}{\frac{n_2}{v_2} \cdot \frac{T_1}{T_2}} = \frac{n_1 v_2 T_1}{n_2 v_1 T_2} \dots \dots \dots V$$

т. е. давленіе равныхъ объемовъ какого-нибудь газа прямо пропорціо-нально числу молекулъ въ единицу объема и прямо пропорціо-нально абсолютной температурѣ.

Если обозначимъ молекулярныя скорости, соответствующія аб-солютнымъ температурамъ T_1 и T_2 , черезъ c_1 и c_2 , то по урав-ненію IV

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 v_2 \frac{m c_1^2}{2}}{n_2 v_1 \frac{m c_2^2}{2}} \dots \dots \dots VI$$

а по уравненіямъ V и VI

$$\frac{\frac{m c_1^2}{2}}{\frac{m c_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2} \dots \dots \dots VII$$

т. е. живыя силы молекулярнаго движенія какого-нибудь газа прямо пропорціо-нальны абсолютнымъ температурамъ.

Этотъ законъ относится только ко взятому газу. Но уже доказа-вано ¹⁾, что при смѣшеніи двухъ различныхъ газовъ, молекулы

⁰ до ²⁷⁵ данный объемъ увеличится вдвое; при пониженіи же температуры до — 275, данный об. обратится въ нуль, если бы законъ расширенія былъ совершенно точенъ. Последняя температура, т. е. — 275, называется абсолютнымъ нулемъ; а температура, считаемая отъ — 275, называется абсолютной температурой.

Прим. переводчиковъ.

¹⁾ Maxwell, Phil. Mag. 1860. (4), 19, 19, а также мое сочиненіе «Allgem. u. physikal. Chemie: стр. 23.

Прим. автора.

обоихъ газовъ, послѣ достаточно многихъ колебаній, совершаемыхъ въ весьма непродолжительный промежутокъ времени, пріобрѣтаютъ одинаковую среднюю живую силу, если эта послѣдняя у нихъ вначалѣ была различна. Слѣдовательно, этотъ законъ можно распространить и на случай смѣшенія нѣсколькихъ газовъ. Отсюда слѣдуетъ, что *среднія живыя силы молекулярнаго движенія всѣхъ составныхъ частей смѣшанныхъ газовъ уравниваются.*

При смѣшеніи различныхъ, химически не дѣйствующихъ другъ на друга, газовъ равныхъ температуръ, остается эта температура неизмѣнной и независящей отъ относительныхъ количествъ смѣшанныхъ газовъ и ихъ объемовъ. Если при этомъ давленія газовъ, приведенныхъ въ смѣшеніе, равны, и если объемъ смѣси равенъ суммѣ объемовъ взятыхъ газовъ, то давленіе не измѣняется. Отсюда вытекаетъ, что если происходитъ переходъ живой силы отъ одного газа къ другому, то потерянная однимъ газомъ живая сила молекулярнаго движенія можетъ перейти на другой газъ только въ формѣ молекулярнаго движенія, такъ какъ согласно съ уравненіемъ II или IV стр. 9 и 11 давленіе зависитъ отъ совокупно взятыхъ живыхъ силъ всѣхъ движущихся молекулъ, а, въ данномъ случаѣ, при смѣшеніи двухъ газовъ, отъ

$$\frac{n_1 m_1 v_1^2}{2} + \frac{n_2 m_2 v_2^2}{2}.$$

Величина же диффузіи газовъ, какъ дознано путемъ опыта, измѣняется вмѣстѣ съ температурой, т. е. по уравненію VII, со скоростью молекулярнаго движенія. Смѣшанные газы диффундируютъ въ такомъ же отношеніи, какъ и каждый взятый въ отдѣльности газъ смѣси. А потому при смѣшеніи различныхъ газовъ съ равной температурой, т. е. тамъ, гдѣ температура не претерпѣваетъ никакого измѣненія, не измѣняется отъ смѣшенія и молекулярная скорость, а вмѣстѣ съ тѣмъ и живая сила молекулярнаго движенія; она измѣняется только въ томъ случаѣ, если для различныхъ газовъ она была также неодинаковой. Слѣдовательно средняя живая сила молекулярнаго движенія у различныхъ газовъ должна существовать еще до смѣшенія первоначально взятыхъ съ равной температурой газовъ.

Отсюда для различныхъ газовъ съ молекулярными массами m

и M и съ равной температурой t_1 , или абсолютной T_1 , при молекулярныхъ скоростяхъ c_1 и C_1

$$\frac{mc_1^2}{2} = \frac{MC_1^2}{2}, \dots \dots \dots \text{VIII}$$

т. е. при равныхъ температурахъ средняя живая сила молекулярнаго движенія различныхъ газовъ равна между собою.

Если вставить въ полученное на стр. 12 уравненіе VII

$$\frac{mc_1^2}{2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{mc_2^2}{2}$$

вмѣсто $\frac{mc_1^2}{2}$ равную ей по предшествующему уравненію (VIII)

величину $\frac{MC_1^2}{2}$ (VIII),

то получится

$$\frac{MC_1^2}{2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{275 + t_1}{275 + t} \dots \dots \dots \text{IX}$$

т. е. средняя живая сила молекулярнаго движенія вообще для различныхъ газовъ относится между собой, какъ абсолютныя температуры, считаемая отъ -275^0 .

По уравненію же IV на стр. 11 мы имѣемъ

$$\frac{p}{P} = \frac{nV \cdot \frac{mc^2}{2}}{Nv \cdot \frac{MC^2}{2}} = \frac{n_1 \cdot \frac{mc^2}{2}}{N_1 \cdot \frac{MC^2}{2}}$$

Если вставить сюда по уравненію IX

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{MC^2}{2}$$

то получимъ $\frac{p}{P} = \frac{nT_1}{NtT_2} = \frac{n_1T_1}{N_1T_2} \dots \dots \dots \text{X}$

т. е. давленіе различныхъ газовъ прямо пропорціо­нально числу молекулъ и абсолютной температурѣ и обратно пропорціо­нально объему, занимаемому газомъ, или давленіе такого газа прямо про­порціо­нально числу молекулъ въ единицу объема и прямо пропорціо­нально абсолютной температурѣ.

Если же въ предстоящемъ уравненіи предположить, что

$$p = P, T_1 = T_2, v = V,$$

то $1 = \frac{n}{N}$; слѣдовательно $n = N$,

т. е. при одинаковомъ давленіи и при одинаковой температурѣ равные объемы различныхъ газовъ содержатъ одинаковое число молекулъ.

Это извѣстно подъ именемъ закона Авогардо, весьма важнаго основнаго закона въ современной научной химіи.

Этотъ законъ былъ впервые установленъ А. Авогардо, какъ «вытекающая и единственно допускаемая гипотеза». Но послѣ того, какъ это положеніе было впоследствии развито, оно вполне заслуживаетъ названія закона, значеніе котораго очень велико. Еще не найдено было ни одного исключенія изъ этого закона. Тамъ, гдѣ полагали найти исключеніе изъ него, послѣ ближайшаго изслѣдованія оказывалось, что исходили обыкновенно изъ ложнаго положенія о свойствахъ молекулъ, образующихся изъ знакомыхъ уже элементовъ. (Ср. дальнѣйшую гл. 32: «Разложеніе газообразныхъ соединений»).

4. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса на основаніи плотности газа.

Самымъ важнымъ основаніемъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса, а слѣдовательно и для опредѣленія атомнаго вѣса служить плотность тѣла въ газообразномъ состояніи, о чемъ свидѣтель­ствуютъ прежніе выводы о газообразномъ состояніи тѣлъ. Съ по­мощью плотности тѣлъ въ газообразномъ состояніи можно опредѣ­лить молекулярный вѣсъ, который вмѣстѣ съ тѣмъ соотвѣтствуетъ дѣйствительному, какъ это впоследствии будетъ доказано на теп­лоемкости ртутныхъ паровъ. Такъ какъ по закону Авогардо (ср. стр. 11) равные объемы различныхъ газовъ при одинаковомъ дав­леніи и одинаковой температурѣ содержатъ одинаковое число n

молекулъ, то существуетъ отношеніе между вѣсомъ G_1 и G_2 равныхъ объемовъ различныхъ газовъ при однихъ и тѣхъ же условіяхъ, а также между вѣсомъ M_1 и M_2 отдѣльныхъ молекулъ. Но вѣсовое отношеніе равныхъ объемовъ различныхъ газовъ выражается чрезъ удѣльный вѣсъ или плотность d_1 и d_2 , которыя показываютъ во сколько разъ извѣстный объемъ какого-нибудь газа тяжеле такого же объема воздуха при тѣхъ же условіяхъ, при 0° и при давленіи 760 мм. ртутнаго барометра. А потому и отношеніе выражается слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{G_1}{G_2} = \frac{\frac{G_1}{n}}{\frac{G_2}{n}} = \frac{M_1}{M_2}$$

$$\frac{M_2}{d_2} = \frac{M_1}{d_1} = \frac{M}{d} \dots \dots \dots \text{XII}$$

т. е. частное $\frac{M}{D}$, получаемое отъ дѣленія молекулярнаго вѣса на плотность, есть для всѣхъ газовъ величина постоянная.

Изъ уравненія XII слѣдуетъ, что $M_2 = \frac{M}{d} \cdot d_2 \dots \dots \dots$ XIII.

А слѣдовательно для того, чтобы вывести молекулярный вѣсъ какого либо тѣла изъ его удѣльнаго вѣса, должно этотъ послѣдній помножить на частное $\frac{M}{d}$. Это частное, получаемое черезъ точное опредѣленіе какъ удѣльнаго, такъ и молекулярнаго вѣса, принятаго для сравненія газа, считается разъ навсегда извѣстнымъ. Найденное посредствомъ химическаго анализа и синтеза определенное вѣсовое отношеніе элементовъ въ ихъ соединеніяхъ безусловно удостовѣряетъ насъ въ томъ, что ни одинъ элементъ не можетъ соединиться въ такомъ незначительномъ количествѣ съ другими, какъ водородъ. А потому, такъ какъ водородъ является въ самомъ маломъ вѣсовомъ количествѣ сравнительно съ другими, то атомный вѣсъ его приняли = 1. Съ этой единицей сравниваютъ также и молекулярные вѣса.

По химическимъ изслѣдованіямъ одинъ атомъ, т. е. одна вѣсовая часть водорода, соединяется съ 35,46 вѣсовыми частями хлора для образованія хлористоводороднаго газа, состоящаго изъ 36,46

вѣсовыхъ частей съ удѣльнымъ вѣсомъ $d = 1,264$. При этомъ молекулярный вѣсъ хлористоводороднаго газа не можетъ быть обозначенъ какимъ-либо меньшимъ, чѣмъ 36,46 числомъ, такъ какъ въ немъ содержится не менѣе одного атома водорода. Но если же принять, что это возможно наименьшее вѣсовое количество 36,46, а не кратное этому числу, выражаетъ собой молекулу хлористоводороднаго газа, то тогда вышеупомянутое постоянное частное $\frac{M}{d} = \frac{36,46}{1,264} = 28,84$. Теперь же найдено, что удѣльный вѣсъ водорода $= 0,0692$; поэтому молекулярный вѣсъ водорода вычисляется:

$$M_2 = \frac{M}{d} \cdot d_2 = 28,84 \cdot 0,0692 = 1,995.$$

А такъ какъ это число весьма близко подходитъ къ числу 2, составляющему двойной атомный вѣсъ водорода, и такъ какъ при томъ дробныя части атомовъ не допускаются, то молекулярный вѣсъ водорода принимается $= 2$ -мъ, при томъ же слѣдуетъ замѣтить, что уклоненіе, сдѣланное на 0,25 процентовъ, должно быть поставлено въ счетъ ошибокъ, совершаемыхъ при изслѣдованіяхъ. Эти ошибки происходятъ при опредѣленіи плотности даннаго хлористоводороднаго газа, которая необходима для составленія частнаго $\frac{M}{d}$. Поэтому, по болѣе точномъ опредѣленіи плотности водорода, полагають въ настоящее время, что

$$\frac{M}{d} = \frac{2}{0,0692} = 28,9.$$

Между тѣмъ плотность водорода не всегда опредѣляется съ одной и той же достовѣрностью, какъ это можно допустить относительно болѣе плотнаго тѣла, какъ напримѣръ кислородъ. По этому частное $\frac{M}{d}$ получается болѣе точное, если мы выведемъ его изъ плотности кислорода $= 1,10563$ и молекулярнаго вѣса послѣдняго. Это частное $\frac{M}{d} = 28,9$ показываетъ молекулярный вѣсъ кислорода $M_0 = 28,9 \cdot 1,10563 = 31,97$. Такъ по самымъ точнымъ

химическимъ изслѣдованіямъ объ отношеніи кислорода къ водороду въ водѣ и о перечисленныхъ ниже плотностяхъ и молекулярныхъ вѣсахъ кислородныхъ соединений, оказалось, что наибольшее количество кислорода, находящееся въ молекулѣ, или атомный вѣсъ его заключаетъ въ себѣ 16 вѣсовыхъ частей, и что число 31,97 весьма близко подходитъ къ двойному атомному вѣсу его. Итакъ, можно вмѣсто полученнаго молекулярнаго вѣса 31,97 принять число 32, которое весьма близко подходитъ къ нему. Слѣдовательно,

$$\frac{M}{d} = \frac{32}{1,10563} = 28,943. \dots\dots\dots \text{XIV.}$$

Потому то по удѣльному вѣсу въ газообразномъ или парообразномъ состояніи можно найти *молекулярный вѣсъ* любого тѣла:

$$M = 28,943. \dots\dots\dots \text{XV.}$$

Въ слѣдующемъ обзорѣ вычислены по уравненію XV молекулярные вѣса, стоящіе въ 3-емъ столбцѣ по плотностямъ газовъ или паровъ, стоящихъ во второмъ столбцѣ. Они, такъ сказать, подкрѣпляютъ предположеніе, что молекулярный вѣсъ хлористоводороднаго газа = 36,46, водорода = 2, а кислорода = 32; при этомъ молекулу водорода принимаютъ состоящей изъ двухъ атомовъ. Въ четвертомъ столбцѣ эти молекулярные вѣса исправлены съ помощью точныхъ химическихъ изслѣдованій, сообразно количественнымъ отношеніямъ, по которымъ элементы соединяются между собою; тамъ же обозначены молекулярныя формулы. Въ нихъ опять же сообразно понятію объ атомѣ самыя малыя величины элемента, входящія въ составъ молекулы какого-нибудь изслѣдуемаго газообразнаго соединенія, должны быть названы атомами; къ знакамъ, стоящимъ въ молекулярныхъ формулахъ, приложены соответствующія обозначенія въ пятомъ столбцѣ, или въ таблицѣ на стран. 28 ¹⁾.

¹⁾ Это отношеніе лучше объяснено въ 10 гл. «установка атомистическихъ молекулярныхъ формулъ».

Прим. автора.

Плотности газовъ, молекулярные вѣса, атомные вѣса элементовъ.

ИЗСЛѢДУЕМОЕ СОЕДИНЕНІЕ.	Плотность по отношенію къ		МОЛЕКУЛА.	Элементарный атомъ.
	Воздуху = 1 xy = 1 d.	Водороду = 2 28,943 d		
Хлористый водородъ	1,264	36,59	HCl = 36,5	
Хлористый метиль	1,736	50,25	CH ₂ Cl = 50,5	
Водородъ	0,0692	2,003	H ₂ = 2	H = 1
Хлоръ	2,44	70,62	Cl ₂ = 71	Cl = 35,5
Бромистый метиль	3,253	94,15	CH ₃ Br = 95	
Бромъ	5,54	160,3	Br ₂ = 160	Br = 80
Иодистый водородъ	4,443	128,6	HJ = 128	
Иодистый метиль	4,883	141,3	CH ₃ J = 142	
Иодъ	8,716	252,3	J ₂ = 254	J = 127
Вода	0,623	18,03	H ₂ O = 18	
Кислородъ	1,1056	32,00	O ₂ = 32	O = 16
Сѣроводородъ	1,177	34,06	H ₂ S = 34	
Сѣрнистый ангидридъ	2,216	64,07	SO ₂ = 64	
Сѣрный ангидридъ	2,763	79,97	SO ₃ = 80	
Сѣра	2,23	64,54	S ₂ = 64	S = 32
Селенистый ангидридъ	4,03	116,6	SeO ₂ = 111	
Селень	5,68	64,7	Se ₂ = 158	Se = 79
Теллуръ	9,08	162,8	Te ₂ = 256	Te = 128
Окись углерода	0,967	127,99	CO = 28	
Углекислый газъ	1,529	244,24	CO ₂ = 44	
Болотный газъ	0,559	16,17	CH ₄ = 16	
Хлорокись углерода	3,399	98,37	COCl ₂ = 99	
Хлористый углеродъ	5,415	56,7	CCl ₄ = 154	
Сѣроуглеродъ	2,645	76,54	CS ₂ = 76	
Углеродъ	—	—	—	C = 12
Хлористый кремній	5,939	171,9	SiCl ₄ = 170	
Полухлористый кремній	9,7	281	Si ₂ Cl ₆ = 268,7	
Фтористый кремній	3,600	104,2	SiF ₄ = 104	
Иодистый кремній	19,1	552,8	SiI ₄ = 536	
Силиційэтилъ	5,13	148,5	Si(C ₂ H ₅) ₄ = 144	
Дисилиційгексатилъ	8,5	246	Si ₂ (C ₂ H ₅) ₆ = 230	
Тетраэтилсиликатъ	7,325	212,1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ = 208	
Кремній	—	—	—	Si = 28
Хлористый таллій	8,14	235,6	TlCl = 239,46	
Таллій	—	—	—	Tl = 204
Цинкметиль	3,29	95,23	Zn(CH ₃) ₂ = 95	
Цинкэтилъ	4,259	123,2	Zn(C ₂ H ₅) ₂ = 123	
Цинкъ	—	—	—	Zn = 65
Хлорная ртуть	9,8	283,6	HgCl ₂ = 271	
Бромная ртуть	12,16	351,9	HgBr ₂ = 360	
Иодная ртуть	15,9	460,2	HgJ ₂ = 454	
Меркурдиметиль	8,29	240,0	Hg(CH ₃) ₂ = 230	
Меркурдіэтилъ	9,97	288,5	Hg(C ₂ H ₅) ₂ = 258	
Хлористая ртуть	8,21	237,5	Hg ₂ Cl ₂ = 235,5	
Бромистая ртуть	10,14	293,4	Hg ₂ Br ₂ = 280	
Ртуть	6,976	201,8	Hg = 200	Hg = 200
Кадмій	3,94	114,0	Cd = 112	Cd = 112(?)
Амміакъ	0,589	17,04	NH ₃ = 17	

ИЗСЛЕДУЕМОЕ СОЕДИНЕНИЕ.	Плотность по отношению къ		МОЛЕКУЛА.	Элементарный атомъ.
	Воздуху $\frac{1}{d}$	Водору $\frac{2}{d}$ 28,944 d.		
Метиламинъ.....	1,08	31,25	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ = 31	
Этиламинъ.....	1,58	45,7	$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ = 45	
Закись азота.....	1,527	44,14	N_2O = 44	
Окись азота.....	1,038	30,03	NO = 30	
Цианистый водородъ.....	0,935	27,06	CNH = 27	
Азотъ.....	0,9713	28,10	N_2 = 28	N = 14
Фосфористый водородъ.....	1,18	34,15	PH_3 = 34	
Метилфосфинъ.....	1,68	48,7	$\text{PH}_2(\text{CH}_3)$ = 48	
Трехлористый фосфоръ.....	4,761	137,8	PCl_3 = 137,5	
Хлорокись фосфора.....	5,3	153,4	POCl_3 = 153,5	
Фосфоръ.....	4,42	127,9	P_4 = 214	P = 31
Мышьевовистый водородъ.....	2,695	78,00	AsH_3 = 78	
Трехлористый мышьякъ.....	6,801	182,4	AsCl_3 = 181,5	
Трехиодистый мышьякъ.....	16,1	465,9	AsI_3 = 456	
Арстритиль.....	5,61	162,4	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ = 162	
Мышьяк. кисл. метил. эфиръ.....	6,006	173,8	$\text{As}(\text{OCH}_3)_3$ = 168	
Арсдиметиль, какодиль.....	7,1	205,5	$\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ = 210	
Мышьякъ.....	10,6	306,8	As_4 = 300	As = 75
Трехлористая сурьма.....	7,8	225,7	SbCl_3 = 225,5	
Тривалъстибинъ.....	7,23	209,2	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ = 209	
Сурьма.....	—	—	—	Sb = 122
Трехлористый висмутъ.....	11,38	329,4	BiCl_3 = 316,5	
Висмутъ.....	—	—	—	Bi = 210
Хлористый боръ.....	8,942	114,1	BoCl_3 = 117,5	
Бромистый боръ.....	8,78	254,1	BoBr_3 = 251	
Фтористый боръ.....	2,3694	68,58	BoF_3 = 68	
Бортриметиль.....	1,9314	55,90	$\text{Bo}(\text{CH}_3)_3$ = 56	
Бортриветиль.....	3,4006	98,42	$\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ = 98	
Борнокисл. метилов. эфиръ.....	3,59	103,9	$\text{Bo}(\text{OCH}_3)_3$ = 104	
Борнокисл. этилов. эфиръ.....	5,14	148,8	$\text{Bo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ = 146	
Боръ.....	—	—	—	Bo = 11
Хлорный индй.....	7,87	228,1	InCl_2 = 219,9	
Индй.....	—	—	—	In = 113,4
Хлорокись ванадй.....	6,14	177,7	VOCl_3 = 173,8	
Четырехлористый ванадй.....	6,69	193,6	VCl_4 = 193,3	
Ванадй.....	—	—	—	V = 51,3
Хлорное олово.....	9,199	266,2	SnCl_4 = 260	
Ставтетразиль.....	8,021	232,1	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ = 234	
Стандіэтилдиметиль.....	6,838	197,9	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2$ = 206	
Хлористый ставтриветиль.....	8,430	244,0	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ = 240,5	
Бромистый ставтриветиль.....	9,924	287,2	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ = 285	
Иодистый ставтриметиль.....	10,32	298,6	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ = 290	
Хлористый стандіетиль.....	8,710	252,8	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ = 247	
Бромистый стандіетиль.....	11,64	336,9	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ = 336	
Олово.....	—	—	—	Sn = 118
Хлористый цирконій.....	8,15	235,9	ZrCl_4 = 231	
Цирконій.....	—	—	—	Zr = 90
Хлористый титанъ.....	6,836	197,8	TiCl_4 = 192	
Титанъ.....	—	—	—	Ti = 50
Хлористый свинецъ.....	9,5	275,0	PbCl_2 = 277,9	

ИЗСЛѢДУЕМОЕ СОЕДИНЕНІЕ.	Плотность по отношению къ		МОЛЕКУЛА.	Элементарный атомъ.
	Возду- ху $\frac{2}{d}$	Водоро- ду $\frac{2}{d}$ 28,943 d.		
Плумбетиль.....	9,6	277,9	Pb(CH ₃) ₄ = 267	Pb = 207
Свинць.....	—	—	—	
Осьмievый ангидридъ.....	8,89	257,2	OsO ₆ = 295	Os = 199
Осмій.....	—	—	—	
Пятихлористый молибденъ.....	9,46	273,8	MoCl ₅ = 273,5	Mo = 96
Молибденъ.....	—	—	—	
Пятихлористый вольфраммъ.....	12,7	367,6	WCl ₅ = 361,5	W = 184
Шестихлористый вольфраммъ.....	13,2	382,1	WCl ₆ = 397	
Хлорокись вольфрама.....	11,84	342,7	WOCl ₄ = 342,0	W = 184
Вольфраммъ.....	—	—	—	
Хлористый ніобій.....	9,6	277,9	NbCl ₅ = 271,5	Nb = 94
Хлорокись ніобія.....	7,88	228,1	NbOCl ₃ = 216,5	
Ніобій.....	—	—	—	Ta = 182
Хлористый танталъ.....	12,9	373,4	TaCl ₅ = 359,5	
Танталъ.....	—	—	—	
Хлористый хромиль.....	5,5	159,2	Cr ₂ O ₃ Cl ₂ = 156,5	Cr
Хлористый алюминій.....	9,34	270,3	Al ₂ Cl ₆ = 268	
Бромистый алюминій.....	18,62	538,9	Al ₂ Br ₆ = 535	Al
Иодистый алюминій.....	27,0	781,4	Al ₂ I ₆ = 817	
Хлорное желѣзо.....	11,39	329,6	Fe ₂ Cl ₆ = 325	

При опредѣленіи обозначенныхъ въ предыдущей таблицѣ атомныхъ вѣсовъ элементовъ, приняты во вниманіе не только газовыя молекулы соединеній, относительный вѣсъ которыхъ получается черезъ умноженіе наблюдаемыхъ плотностей паровъ данныхъ соединеній на 28,943, но также и взаимное отношеніе, въ которомъ элементарныя составныя части входятъ въ данныя соединенія, и которое заранѣе устанавливается химическимъ анализомъ и синтезомъ. Такъ, для воды, плотность паровъ которой 0,623, молекулярный вѣсъ въ газообразномъ состояніи будетъ $0,623 \times 28,943 = 18,03$. Вотъ напр. 100 вѣсовыхъ частей окиси мѣди при возстановленіи въ струѣ водорода дають 22,67 вѣсовыхъ частей воды и 79,85 вѣсовыхъ частей мѣди. Такимъ образомъ въ 22,67 вѣсовыхъ частяхъ воды содержится $100 - 79,85 = 20,15$ вѣсовыхъ частей кислорода и $22,67 - 20,15 = 2,52$ вѣсовыхъ частей водорода, слѣдовательно, въ 18,03 вѣсовыхъ частяхъ газовой молекулы содержится: кислорода = $\frac{20,15 \times 18,03}{22,67} = 16,03$ вѣсовыхъ частей и водорода = $\frac{2,52 \times 18,03}{22,67} = 2,004$ вѣсовыхъ частей. Въ моле-

кулѣ воды можетъ быть только цѣлое число атомовъ. По предъидущему число ихъ = 2, такъ какъ, по вышепринятымъ предположеніямъ, 2 атома водорода заключаютъ въ себѣ 2 вѣсовыя части; уклоненіе же числа 2,004 отъ числа 2 должно приписать ошибкамъ, вкравшимся при изслѣдованіи. Въ молекулѣ воды съ этими двумя атомами водорода соединяется ровно 16 вѣсовыхъ частей кислорода.

Такъ какъ въ вышеприведенной таблицѣ изъ всѣхъ разнообразныхъ кислородныхъ соединеній нѣтъ ни одной газовой молекулы, которая бы содержала дробную часть 16 вѣсовыхъ частей кислорода, но напротивъ мы видимъ, что въ каждой молекулѣ содержится или ровно 16 вѣсовыхъ частей его, или кратное этому числу, то отсюда должно заключить, что атомный вѣсъ кислорода = 16. Поэтому атомистическая молекулярная формула воды будетъ H_2O , а (по отношенію къ водороду) относительный вѣсъ молекулы воды, вытекающей изъ этой формулы, будетъ $2 + 16 = 18$. Точно такимъ же образомъ получили и для другихъ элементовъ величину атомнаго вѣса, исходя изъ плотности газа и изъ числа паевъ, въ которыхъ элементы входятъ для образованія какого-либо тѣла. Такимъ образомъ напр. опредѣлили атомный вѣсъ мышьяка по плотности газа и по количеству паевъ его, входящихъ для образованія іодистаго мышьяка. Плотность пара іодистаго мышьяка будетъ 16,1; а изъ анализа видно, что 127 вѣсовыхъ частей іода, что по вышеприведеннымъ формуламъ составляетъ атомный вѣсъ его, соединяется съ 25 вѣсовыми частями мышьяка. Такимъ образомъ газовая молекула іодистаго мышьяка = $16,1 \times 28,943 = 465,9$. Приблизительно такое же число получается отъ умноженія $(127 + 25)$ на 3. вмѣстѣ съ тѣмъ въ этой молекулѣ іодистаго мышьяка содержатся три атома іода и $3 \times 25 = 75$ вѣсовыхъ частей мышьяка. Такъ какъ при этомъ ни одно газообразное летучее соединеніе мышьяка не заключаетъ въ своей молекулѣ какой-либо дробной части отъ 75 вѣсовыхъ частей мышьяка, то послѣднее число можно принять за атомный вѣсъ его. Тогда молекулярная формула будетъ AsJ_3 , а вышеупомянутый молекулярный вѣсъ $75 + 3 \cdot 127 = 456$. Опредѣленный такимъ путемъ молекулярный вѣсъ 456 на столько точнѣе непосредственно вычисленнаго молекулярнаго вѣса изъ плотности паровъ 465,9, на сколько опредѣленіе количества паевъ составныхъ частей тѣла превосходитъ своей точностью опредѣленіе плотности пара; опре-

дѣленіе же плотности пара съ своей стороны на столько является точнымъ, что не допускаетъ вѣроятія существованія 4-хъ атомовъ іода и 4×25 вѣсовыхъ частей мышьяка въ газовой молекулѣ іодистаго мышьяка; такое невѣроятное соединеніе, вмѣсто наблюдаемаго изъ плотности газа молекулярнаго вѣса 465,9, имѣло бы молекулярный вѣсъ $4(127 + 25) = 608$. Но вмѣсто числа 465,9 мы принимаемъ число близко къ нему подходящее 456. Этотъ послѣдній молекулярный вѣсъ показываетъ, что соединеніе состоитъ изъ 3.127 вѣсовыхъ частей іода и 75 вѣсовыхъ частей мышьяка. Такимъ образомъ изъ молекулярныхъ формулъ, обозначенныхъ въ предшествующей таблицѣ соединеній, можно вывести, что въ послѣднихъ элементы содержатся въ количествѣ, выражающемъ атомный вѣсъ ихъ или въ числѣ кратномъ къ нему. Поэтому, если извѣстно вѣсовое количество, въ которомъ элементъ съ неизвѣстнымъ атомнымъ вѣсомъ приходитъ въ соединеніе съ атомомъ другаго элемента для образованія какого-либо тѣла, то можно утверждать, что это количество стоитъ въ простомъ отношеніи къ неизвѣстному атомному вѣсу, или прямо выражаетъ его.

Возьмемъ на примѣръ 100 вѣсовыхъ частей серебра и 14,81 вѣсовыхъ частей сѣры и образуемъ изъ нихъ химическое соединеніе. На основаніи вышеприведенной таблицы атомныхъ вѣсовъ 32

вѣсовыхъ частей сѣры соединяется съ $\frac{100 \times 32}{14,81} = 216$ вѣсовыми

частями серебра; но такъ какъ до сихъ поръ неизвѣстно ни одного легучаго соединенія серебра, а потому и плотность его не изслѣдована, то вслѣдствіе этого не установленъ и атомный вѣсъ серебра.

Но во всякомъ случаѣ можно предположить, что послѣдній будетъ равенъ или 216, или будетъ стоять въ простомъ отношеніи

къ этому числу; т. е. будетъ равенъ или $\frac{1}{2}$ или двойному числу

216. Если элементъ самъ по себѣ извѣстенъ только въ газообразномъ состояніи, то молекулярный вѣсъ его можно тотчасъ же опредѣлить; а такъ какъ молекула элемента съ извѣстнымъ атомнымъ и молекулярнымъ вѣсомъ содержитъ въ себѣ два атома, а иногда 1 или 4 атома, то должно предположить, что атомный вѣсъ элемента, при данномъ молекулярномъ вѣсѣ, равенъ этому молекулярному вѣсу или равенъ простой дробной части его.

напр. $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$. По плотности пара можно было опредѣлить, что газовая молекула кадмія = 112,0. Этотъ элементъ производитъ точно такія же соединенія, какъ цинкъ или ртуть. Но въ нихъ вмѣсто 65 вѣсовыхъ частей цинка или 200 вѣсовыхъ частей ртути оказалось по самымъ точнымъ химическимъ анализамъ 112 вѣсовыхъ частей кадмія.

Итакъ, на основаніи того, что опредѣленіе плотности пара не является въ одинаковой степени точнымъ, можно предположить, что молекулярный вѣсъ кадмія можно вмѣсто 114 принять за 112. И это вѣсовое количество мы покажемъ принимаемъ за истинный атомный вѣсъ его, который можетъ однако и быть дробной частью числа 112. Плотности паровъ, которыя мы хотимъ сдѣлать, такъ сказать, основаніемъ для вычисленій относительныхъ вѣсовъ газовыхъ молекулъ, должно брать при такихъ температурахъ, при которыхъ онѣ остаются постоянными, не смотря на колебанія послѣднихъ, такъ какъ онѣ не должны показывать рѣзкой переменны, для того чтобы не могло возникнуть сомнѣнія на счетъ молекулярныхъ формулъ. Такъ напр. для сѣры, фосфора и мышьяка можно было вывести слѣдующія плотности паровъ:

Плотность паровъ сѣры.

Температура	Плотность
450° до 500	6,9 до 6,6
600°	5
700°	2,8
800° до 1000°	2,2

Плотность паровъ фосфора.

Температура	Плотность паровъ
500°	4,35
1040°	4,50

Плотность паровъ мышьяка.

Температура	Плотность паровъ
564°	10,60
1040°	10,20

Плотность паровъ сѣры вмѣстѣ съ возвышеніемъ температуры постепенно уменьшается, пока не достигаетъ постоянно извѣстной величины 2,2. Последняя въ вышесказанной таблицѣ было принято какъ основаніе для вычисленія газовой молекулы, и привела къ обозначенію молекулярной формулы черезъ S_2 . Опредѣленіе плотности вплоть до 500 градусовъ могло бы привести къ установкѣ троекратной молекулярной формулы S_6 , если бы только опредѣленіе при высшихъ температурахъ не показало постепенное уменьшеніе плотности. Это уменьшеніе, происходящее при температурѣ, увеличенной до 800° , должно быть приписано распаденію болѣе сложныхъ молекулъ, образовавшихся при низшихъ температурахъ, на болѣе простыя (см. главу 12).

Плотность паровъ фосфора и мышьяка оказываются отъ 500 градусовъ постоянными, а потому нѣтъ никакого сомнѣнія въ справедливости обозначенныхъ въ вышеприведенной таблицѣ молекулярныхъ формулъ P_4 и As_4 .

5. Доказательство дѣйствительности молекулярныхъ вѣсовъ.

Вышеобозначенные молекулярные вѣса выводились постоянно изъ гадательнаго предположенія, что атомъ водорода соединяется всегда съ 35,46 вѣсовыми частями хлора для образованія хлористоводородной молекулы, что молекулярный вѣсъ водорода = 2, слѣдовательно состоитъ изъ двухъ атомовъ, но никоимъ образомъ не равенъ 4,6,8... или вообще какому-либо числу кратному двумъ. Последняго допущенія также нельзя исключить, такъ какъ молекула хлористаго водорода вмѣсто одного атома могла бы содержать въ себѣ 2 или большее число атомовъ водорода, и поэтому молекулярный вѣсъ хлористаго водорода, принятый за основаніе, сообразно съ этимъ долженъ былъ бы быть взятъ въ числѣ кратномъ. Такую кратность слѣдовало бы принять для молекулярныхъ вѣсовъ всѣхъ наблюдаемыхъ газообразныхъ тѣлъ. Согласно этому предположенію, что молекула хлористаго водорода содержитъ въ себѣ только одинъ атомъ водорода, оказывается также по вышеприведеннымъ плотностямъ и соединеніямъ ртути, что наименьшее количество ея, которое только входитъ въ составъ молекулы, образуетъ собою въ то же время, такъ сказать, и самую же

молекулу, а слѣдовательно, здѣсь какъ атомный, такъ и молекулярный вѣсъ совпадаютъ. Не трудно также понять при этомъ, что молекула ртути состоитъ изъ одного атома — одноатомна. Такое исключительное отношеніе сопряжено также съ совѣтъ иными, ей принадлежащими свойствами. На основаніи изслѣдованій послѣднихъ можно судить о правильности вышесказаннаго вывода.

Такое особенное свойство, на которое одноатомность молекулы имѣетъ большое влияніе — есть теплоемкость разсматриваемаго тѣла въ газообразномъ состояніи. Живая сила молекулярнаго движенія, какъ это видно изъ вышесказанныхъ объясненій (на страницѣ девятой), пропорціональна абсолютной температурѣ, считаемой отъ -275° . Кромѣ того живая сила молекулярнаго движенія для какаго-либо даннаго газа представляется всегда въ постоянномъ отношеніи къ живой силѣ атома, движущагося внутри молекулы. При возвышеніи температуры общая теплота должна быть потрачена на увеличеніе живой силы какъ молекулы, такъ и атома.

Если же газовая молекула состоитъ только изъ одного атома, то о движеніи атома внутри молекулы не можетъ быть и рѣчи, такъ какъ атомъ функционируетъ въ своемъ движеніи, какъ молекула. Тогда нѣтъ траты теплоты на движеніе атома внутри молекулы, на такъ называемое, атомное тепловое движеніе, и остается только молекулярное тепловое движеніе. Если же возвышеніе температуры происходитъ при постоянномъ объемѣ, то не происходитъ никакой работы. Удѣльная тѣплота одноатомной молекулы при постоянномъ объемѣ состоитъ изъ молекулярнаго теплового движенія. Кромѣ того удѣльная теплота при постоянномъ давленіи содержитъ тепловое расширеніе. Послѣднее для равныхъ объемовъ постоянныхъ газовъ будетъ постоянною величиною, что обозначаетъ одинаковое расширеніе этихъ газовъ. Понятно, что одинаковое расширеніе газовъ обозначаетъ одинаковую внѣшнюю работу. Если же перевести удѣльную теплоту на объемъ, занимаемый вѣсовой единицей воздуха при 0 градусовъ и 760 мм давленія, то по многократнымъ наблюденіямъ тепловое расширеніе, одинаковое для всѣхъ газовъ, $\alpha = 0,068562 \text{ cal}$, а по страницѣ 11-ой молекулярное тепловое движеніе μ также одинаково для всѣхъ газовъ, и относится къ тепловому расширенію, какъ 3:2, т. е. $\mu : \alpha = 3:2$ ¹⁾. Отсюда молекулярное тепловое дви-

1) См. мое сочиненіе: «allgem. u. physical. chemie» стр. 272. *Прим. автора.*

женіе $\mu = \frac{3,0,068562}{2} = 0,102843$ калор. Это и будетъ также удѣльной теплотой одноатомнаго газа; при этомъ удѣльная теплота при постоянномъ давленіи должна быть

$$= \mu + \alpha = 0,102843 + 0,068562 = 0,171405.$$

Эта очень малая удѣльная теплота 0,1714 при постоянномъ давленіи должна принадлежать тому газу, молекула котораго должна быть разсматриваема, какъ матеріальное, т. е. какъ нѣкоторая вещественная точка. Но это можетъ лишь тогда случиться, когда мы допустимъ существованіе одноатомныхъ молекулъ. Удѣльная же теплота 0,1714 дѣйствительно наблюдалась у ртутныхъ паровъ. *Слѣдовательно, молекула ртути въ газообразномъ состояніи состоитъ, какъ показано, изъ одного атома.* Потому то молекула ртути, или атомъ его обозначается равно черезъ 200 вѣсовыхъ частей, если атомный вѣсъ водорода принимается равнымъ единицѣ. Молекулярному вѣсу ртути 200 соотвѣтствуетъ молекулярный вѣсъ водорода = 2. (По таблицѣ на страницѣ 19-ой), такъ какъ по закону Авогардо (смот. стр. 13) молекулярные вѣса относятся между собой, какъ плотности газовъ.

Отсюда слѣдуетъ, что молекула водорода является дѣйствительно двухатомной, и что вообще молекулы обозначенныхъ въ вышеприведенной таблицѣ соединеній и элементовъ обладаютъ пменно указаннымъ тамъ относительнымъ вѣсомъ. По формулѣ XV на страницѣ 18-ой: $\mu = 28,943d$ находятъ изъ плотности газа d , отнесенной къ плотности воздуха = 1, молекулярный вѣсъ μ какого-нибудь тѣла, отнесенный къ атомному вѣсу водорода = 1; этотъ же молекулярный вѣсъ вполне согласуется съ найденнымъ болѣе простыми способами.

6. Опредѣленіе атомнаго вѣса.

Принимая во вниманіе формулы таблицы, помѣщенной на страницѣ 18-ой, а также тщательныя изслѣдованія, можно заключить, что въ молекулѣ химическаго соединенія элементы содержатся между собою въ количествахъ, соотвѣтствующихъ ихъ атомнымъ вѣсамъ, или въ числахъ кратныхъ этимъ вѣсамъ. Отсюда вытекаетъ

опредѣленіе постояннаго количества для каждаго элемента, входящаго въ соединенія, которое выражается посредствомъ молекулярныхъ вѣсовъ, выведенныхъ на основаніи плотности газа или пара; это же количество есть для каждаго элемента не что иное, какъ атомный вѣсъ его или число кратное ему. Отъ точнаго опредѣленія посредствомъ анализа и синтеза количества паевъ въ химическихъ соединеніяхъ зависитъ и степень точности опредѣленія атомнаго вѣса элемента. Для такого опредѣленія самыми важными будутъ атомные вѣса серебра, кислорода и хлора, такъ какъ атомные вѣса большинства другихъ элементовъ въ особенности металлы выведены изъ кислородныхъ и хлорныхъ соединеній; послѣдніе же вычисляются на основаніи хлористаго серебра аналогичнаго другимъ хлористымъ металламъ.

Принимая предварительно на основаніи нижеприведенныхъ знаковъ, служащихъ для опредѣленія атомнаго вѣса, что количество серебра, соединенное съ однимъ атомомъ хлора, брома или іода, есть не что иное, какъ атомъ его, вѣсъ котораго по многократнымъ и тщательнымъ наблюденіямъ будетъ 107,93, мы выведемъ, что атомный вѣсъ кислорода равняется 16. При этомъ атомный вѣсъ хлора оказался = 35,457. Атомный вѣсъ кислорода былъ опредѣленъ возстановленіемъ взвѣшаннаго количества окиси мѣди водородомъ и взвѣшиваніемъ образовавшейся воды, кислородъ котораго получается отъ окиси мѣди (см. стр. 18). По самымъ тщательнымъ изслѣдованіямъ молекулярной формулы воды H_2O , атомный вѣсъ кислорода $O = 15,690$ по отношенію къ атомному вѣсу водорода принятаго за = 1. Такъ какъ основаніемъ для опредѣленія атомныхъ вѣсовъ многихъ элементовъ служитъ атомный вѣсъ кислорода $O, 16$, то слѣдуетъ атомный вѣсъ водорода по отношенію къ послѣднему обозначить $H = 1,0025$. Сожиганіемъ углерода въ платиновомъ тиглѣ въ присутствіи кислорода было найдено, что атомный вѣсъ углерода, по отношенію къ атомному вѣсу кислорода $O = 16$, будетъ $C = 12$.

По отношенію къ кислороду $O = 16$

Водородъ	$H = 1,0025$
Азотъ	$N = 14,044$
Хлоръ	$Cl = 35,457$
Бромъ	$Br = 79,951$

По отношенію къ водороду = 1

Кислородъ $O = 15,960$
$N = 14,009$
$Cl = 35,368$
$Br = 79,750$

По отношенію къ кислороду $O=16$

Іодъ	$I=126,840$
Калій	$K=39,137$
Литій	$Li=7,022$
Натрій	$Na=23,043$
Серебро	$Ag=107,930$
Углеродъ	$C=12,00$
Сѣра	$S=32,074$
Свинець	$Pb=206,9$

По отношенію къ водороду = 1

$I=126,533$
$K=39,040$
$Li=7,004$
$Na=22,980$
$Ag=107,660$ ¹⁾ .

7. Опредѣленіе и установка атомнаго вѣса на основаніи теплоемкости твердыхъ тѣлъ.

Если соединеніе какого-либо элемента не извѣстно въ газообразномъ или парообразномъ состояніи, то опредѣленіе отношенія, въ которомъ этотъ послѣдній соединяется съ какимъ-либо другимъ элементомъ, у котораго атомный вѣсъ извѣстенъ, не приводитъ къ точному опредѣленію атомнаго вѣса, такъ какъ кромѣ вѣсоваго отношенія элементовъ при соединеніи нужно знать еще отношеніе числа атомовъ ихъ между собой. Тогда только точно опредѣлится атомный вѣсъ. Если, при возстановленіи окиси мѣди водородомъ, одна вѣсовая часть послѣдняго замѣщаетъ 31,75 вѣсовыхъ частей мѣди, то изъ этого нельзя еще заключить, что атомный вѣсъ мѣди = 31,75 и что поэтому формула окиси мѣди, соответственно H_2O , должно быть Cu_2O . Также нѣтъ основанія заключить изъ этой реакціи, что атомный вѣсъ мѣди долженъ выражаться черезъ половину или двойное, или вообще кратное количество числу 31,75.

Благодаря законамъ, выводимымъ опытнымъ путемъ, относительно удѣльной теплоты элементовъ и ихъ соединеній въ твердомъ состояніи, мы получаемъ весьма цѣнное средство для опредѣленія атомнаго вѣса элементовъ. Оно есть собственно произведеніе изъ атомнаго вѣса A на удѣльную теплоту c , т. е. теплоемкость $A \cdot c$ данныхъ количествъ элементовъ въ твердомъ состояніи, обозначен-

¹⁾ Ближайшія данныя на счетъ способа болѣе точнаго отпрезѣненія атомнаго вѣса: «въ allgem. и physical. chemie» стр. 35.

ныхъ посредствомъ атомнаго вѣса; это такъ называемая атомная теплоемкость, которая бываетъ или постоянной, (законъ Дюлонга и Пти), или близкой къ средней величинѣ 6,4 для тѣхъ элементовъ, атомный вѣсъ которыхъ былъ вычисленъ съ помощью плотности паровъ въ газообразныхъ соединеніяхъ. Для тѣхъ же элементовъ, соединенія которыхъ не получены въ газообразномъ состояніи, атомный вѣсъ, на основаніи химическихъ изслѣдованій надъ отношеніемъ, въ которомъ этотъ элементъ входитъ въ соединенія съ другими элементами извѣстныхъ уже атомныхъ вѣсовъ, долженъ быть выбранъ такой, чтобы удѣльная теплоемкость была близка къ числу 6,4.

Предстоящія таблицы содержатъ въ себѣ перечень всѣхъ непосредственно изслѣдованныхъ элементовъ въ твердомъ состояніи относительно теплоемкости. Гдѣ находятся нѣсколько опредѣленій, тамъ и приведенъ способъ этихъ опредѣленій.

Теплоемкость элементовъ въ твердомъ состояніи ¹⁾.

Атомные знаки.	Атомный вѣсъ.	Примѣчанія.	Удѣльная теплота.	Атомная теплоем- кость.	Названія элементовъ.
Ag	108		0,0561	6,06	Серебро
Al	27,4		0,208	5,7	Алюминій
As	75		0,0814	6,11	Мышьякъ
Au	197		0,0311	6,13	Золото
Bo	11	выше 600° ²⁾	0,50	5,5	Боръ
Be	9,2	Рейнольда, окись = BeO	0,669	5,91	Бериллій
	13,8	Нильсона, Петерсона = Be ₂ O ₃	0,4079	5,63	
Bi	210		0,030	6,3	Висмутъ
Br	80	между — 78° и — 20°	0,0843	6,74	Бромъ
C	12	выше 600° ²⁾	0,46	5,5	Углеродъ
Ca	40		0,1704	6,82	Кальцій
Cd	112		0,0551	5,17	Кадмій
Ce	138		0,0448	6,18	Церій
Co	58,8		0,1067	6,27	Кобальтъ
Cu	63,4		0,0941	5,47	Мѣдь
Di	144,8		0,0456	6,60	Дидимъ
Fe	56		0,1113	6,23	Желѣзо
Ga	69,9	окись = Ga ₂ O ₃	0,079	5,52	Галлій
Hg	200	между — 78° и — 40°	0,0319	6,38	Ртуть
J	127		0,0541	6,87	Иодъ
In	113,4		0,0570	6,46	Индій
Ir	198		0,0326	6,46	Иридій
K	39,1	выше — 78°	0,1655	6,47	Калій
La	139		0,0449	6,23	Лантанъ

АТОМНЫЕ ЗНАКИ.	АТОМНЫЙ ВѢСЪ.	П Р И М Ѣ Ч А Н И Я	Удѣльная теплота.	Атомная теплоем- ности.	Названія элементовъ.
Li	7		0,9408	6,59	Литій
Mg	24		0,247	5,83	Магній
Mn	55		0,1217	6,69	Марганецъ
Mo	96		0,0722	6,93	Молибденъ
Na	23	между — 34° и 7°	0,2934	6,75	Натрій
Ni	58,8		0,1092	6,42	Никкель
Os	199,2		0,0311	6,20	Осмій
P	31		0,1828	5,67	Фосфоръ
Pb	207		0,0307	6,35	Свинецъ
Pd	106		0,0593	6,29	Палладій
Pt	197,4		0,0322	6,56	Платина
Rh	104		0,0580	6,03	Родій
Ru	104		0,0611	6,35	Рутеній
S	32		0,1706	5,46	Сѣра
Sb	120		0,0598	6,1	Сурьма
Se	79,4		0,0751	5,96	Селенъ
Si	28	выше 2000° 2)	0,205	6,8	Кремній
Sn	118		0,0546	6,44	Олово
Te	128		0,0475	5,08	Теллуръ
Tl	204		0,0336	6,85	Талій
Wo	184		0,0334	6,15	Вольфрамъ
Zn	65,2		0,0958	6,12	Цинкъ
Zr	89,6		0,0667	5,98	Цирконій

1) Атомные вѣса, напечатанные жирнымъ шрифтомъ, получаются также изъ плотности газообразныхъ соединений.

2) Къ бору, углероду и кремнію при обозначенной температурѣ также применимы законы Дюлонга и Шти и они остаются подчиненными ему такъ же при увеличеніи температуры. Съ уменьшеніемъ же послѣдней они обладаютъ уменьшенной теплоемкостью.

Далѣе изъ многочисленныхъ наблюденій можно замѣтить, что почти каждый элементъ въ свободномъ состояніи и въ твердомъ соединеніи обладаетъ постоянной атомной теплоемкостью. Теплоемкость молекулы твердаго соединенія — молекулярное тепло равняется суммѣ атомной теплоемкости отдѣльныхъ элементарныхъ атомовъ, входящихъ въ соединенія (правило Наумана). Слѣдовательно, теплоемкость а также и атомный вѣсъ такихъ элементовъ, которые въ твердомъ состояніи не извѣстны, можно вывести изъ теплоемкости его твердыхъ соединеній съ элементами уже извѣстной теплоемкости.

Въ нижеслѣдующихъ примѣрахъ *M* обозначаетъ молекулу, *A* атомъ. *c* удѣльную теплоту, *Mc* молекулярную теплоемкость, *Ac* атомную теплоемкость.

1. Вычисленіе атомной теплоемкости хлора изъ извѣстныхъ теплоемкостей хлористаго калия и металла калия.

Хлористый калий: $M = KCl = 74,6$; $e = 0,171$, $Mc = 12,8$

Калий: $A = K = 39,1$; $c = 0,1655$; $Ac = 6,47$

Теплоемкость хлора ($= KCl - K$) = Mc для $KCl - Ac$
для $Cl = 12,8 - 6,47 = 6,33 = Ac$ для Cl .

2. Вычисленіе атомной теплоты хлора изъ извѣстной теплоемкости хлористаго свинца и металла свинца.

Хлористый свинець: $M = PbCl_2 = 278$; $e = 0,0664$; $Mc = 18,5$

Свинець: $A = Pb = 207$; $c = 9,0315$; $Ac = 6,52$

Теплоемкость $Cl = (PbCl_2 - Pb) = Mc$ для $PbCl_2 - Ac$
для $Pb = 18,5 - 6,52 = 11,98$.

Теплоемкость хлора = $\frac{11,98}{2} = 5,96$ для Cl .

Атомная теплоемкость хлора по отношенію къ 1 = 6,33 по отношенію къ 2 = 599; средняя = 6,16 = Ac

Атомный вѣсъ хлора = 35,5 = A .

Удѣльная теплота хлора = $\frac{6,16}{35,5} = 0,174 = c$, когда онъ находится въ твердомъ соединеніи, или если предположить его въ твердомъ свободномъ состояніи.

Полученной атомной теплоемкостью хлора можно также воспользоваться для опредѣленія теплоемкости и атомнаго вѣса еще не пзслѣдованныхъ элементовъ, извѣстныхъ въ твердомъ состояніи, какъ напримѣръ — для барія и стронція изъ ихъ хлористыхъ соединеній. Ближайшимъ образомъ теплоемкость хлористыхъ соединеній даетъ, такъ сказать, точку опоры для опредѣленія молекулярнаго вѣса послѣднихъ, а также атомнаго вѣса металловъ. А такъ какъ атомная теплоемкость элементовъ, какъ въ соединеніяхъ, такъ и въ свободномъ состояніи = 6,4, то, обозначая черезъ Mc молекулярную теплоемкость соединеній, черезъ n число атомовъ въ молекулѣ, получимъ общее выраженіе $\frac{Mc}{n}$ приб. = 6,4.

Послѣдующій перечень объяснить примѣненіе этого закона:

Хлористый барій	} $M = BaCl = 68,5 + 35,5 = 104; Mc = 104 \cdot 0,0902 =$
$c = 0,0902$	} $9,4; \frac{Mc}{2} = 4,7$
	} $M = BaCl_2 = 137 + 2 \cdot 35,5 = 208$
	} $Mc = 208 \cdot 0,0902 = 18,8; \frac{Mc}{3} = 6,23$
Хлористый стронцій	} $M = SrCl = 43,8 + 35,5 = 79,3;$
$c = 0,1199$	} $Mc = 79,3 \cdot 0,1199 = 9,5; \frac{Mc}{2} = 4,75$
	} $M = SrCl_2 = 87,6 + 2 \cdot 35,5 = 158,6;$
	} $Mc = 158,6 \cdot 0,1199 = 19,0; \frac{Mc}{3} = 6,33$
Хлористый кальцій	} $M = CaCl = 20 + 35,5 = 55,5;$
$c = 0,1642$	} $Mc = 55,5 \cdot 0,1642 = 9,1; \frac{Mc}{2} = 4,55$
	} $M = CaCl_2 = 40 + 2 \cdot 35,5 = 111;$
	} $Mc = 111 \cdot 0,1642 = 18,2; \frac{Mc}{3} = 6,07.$

Атомные вѣса $Ba = 137$, $Sr = 87,6$, $Ca = 40$ и соответствующія имъ молекулярныя формулы: $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, и приводятъ поэтому $\frac{Mc}{n}$ къ величинѣ близко подходящей къ 6,4. Они также не допускаютъ, чтобы $Ba = 68,5$, $Sr = 43,8$, $Ca = 20$ или какой-либо другой кратной величинѣ. Слѣдовательно, теплоемкости барія, стронція и кальція опредѣляются слѣдующимъ образомъ:

$$Mc \text{ для } BaCl_2 - 2 \cdot Ac \text{ для } Cl = 18,8 - 2 \cdot 6,16 = 6,48 = Ac \text{ для } Ba;$$

$$\frac{6,48}{137} = 0,0473 = c \text{ для барія}$$

$$Mc \text{ для } SrCl_2 - 2 \cdot Ac \text{ для } Cl = 19,0 - 2 \cdot 6,16 = 6,68 = Ac \text{ для } Sr$$

$$\frac{6,68}{87,6} = 0,00763 = C \text{ для стронція}$$

$$Mc \text{ для } CaCl_2 - 2 \cdot Ac \text{ для } Cl = 18,2 - 2 \cdot 6,16 = 5,88 = Ac \text{ для } Ca;$$

$$\frac{5,88}{40} = 0,147 = c \text{ для кальція.}$$

Для кальція и безъ того непосредственно опредѣлили теплоемкость (см. стр. 23), которая показываетъ такой же атомный вѣсъ, какой получается отъ косвеннаго вышесказаннаго опредѣленія.

Если же оба способа опредѣленія атомнаго вѣса, какъ плотность газообразнаго соединенія, такъ точно и удѣльная теплота въ твердомъ состояніи приводитъ къ различнымъ результатамъ, то дѣлаютъ предпочтеніе тому способу, который дастъ меньшій атомный вѣсъ. Изъ тѣхъ элементовъ, атомный вѣсъ которыхъ остается несомнѣннымъ вслѣдствіе многочисленныхъ газообразныхъ соединеній ихъ, вѣтъ ни одного, теплоемкость котораго была бы значительно больше 6,4. Вслѣдствіе этого выбрали такіе атомные вѣса для алюминія и хрома, чтобы атомная теплоемкость подходила къ 6,4, хотя тогда малѣйшія количества этихъ элементовъ, которыя только входятъ въ молекулу мало изслѣдованныхъ газообразныхъ соединеній, должны быть выражены черезъ Fe_2 , Al_2 и Cr_2 .

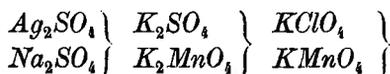
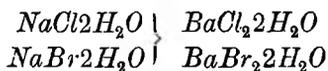
Сравнивая при томъ летучія соединенія Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 съ соответственными летучими соединеніями Cr_2Cl_6 и Si_2Cl_6 , выводятъ, что въ будущемъ точно такимъ же образомъ должны быть открыты летучія соединенія, которыя будутъ въ молекулѣ содержать только половину данныхъ элементовъ противъ теперь извѣстныхъ, или что по особеннымъ неизвѣстнымъ причинамъ не представляется возможнымъ разъединеніе двойнаго атома Fe_2 , Al_2 и Cr_2 .

Атомная теплоемкость твердыхъ элементовъ въ свободномъ состояніи по перечню на стр. 23 близко подходитъ къ среднему числу 6,4. Сравненіе теплоемкостей съ составомъ большаго числа изслѣдованныхъ твердыхъ соединеній показало, что атомная теплоемкость для большинства элементовъ можно также считать = 6,4. Но только для S и $P=5,4$; для $Fl=5$; для $O=4$; для кремнія = 3,8; для бора = 2,7; для водорода = 2,3; для $C=1,8$.

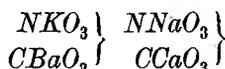
Правило Наумана, что теплоемкость твердыхъ элементовъ въ свободномъ состояніи и въ твердыхъ соединеніяхъ будутъ равны, не является такимъ образомъ безъ исключенія. Для закона Дюлонга и Пти, что атомныя теплоемкости твердыхъ тѣлъ въ твердомъ состояніи равны, вѣтъ въ настоящее время никакого явнаго противорѣчія. Однако равенство на стр. 23 только приблизительное и колебанія доходятъ иногда до довольно значительныхъ предѣловъ. Теоретически еще до сихъ поръ не объяснены вышеизложенные законы относительно теплоемкости твердыхъ тѣлъ.

8. Неточность опредѣленія атомныхъ вѣсовъ по изоморфизму.

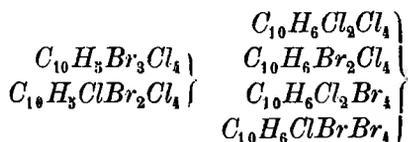
Многочисленныя наблюденія показали, что когда два элемента замѣщаютъ другъ друга въ соединеніяхъ безъ измѣненія кристаллической формы этихъ соединеній, то это случается только при одинаковомъ отношеніи числа атомовъ элементовъ. Такъ напримѣръ нижеслѣдующія по-парно обозначенныя химическія соединенія содержатъ въ себѣ кромѣ общихъ составныхъ частей еще одинаковое число атомовъ въ соответственныхъ составныхъ частяхъ:



$\left. \begin{array}{l} CuAgS \} CuWO_2Fl_4 \\ CuCuS \} CuTiFl_6 \end{array} \right\}$ оба соединяются также съ фтористымъ аммоніемъ точно также для изоморфныхъ соединеній

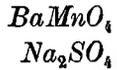


Далѣе для примѣра приведены нижеслѣдующіе производные нафталина, изъ которыхъ заключенные въ однѣ и тѣ же скобки, изоморфны



Въ тѣхъ случаяхъ, при которыхъ вышеизложенныя точки зрѣнія не имѣются, могло бы справедливымъ казаться для опредѣленія атомныхъ вѣсовъ допустить то предположеніе, что въ изоморфныхъ соединеніяхъ количества соответственныхъ между собою элементовъ входятъ въ отношеніи атомнаго вѣса послѣднихъ. А также можно предположить, что только на тѣ количества элемента мы можемъ смотрѣть, какъ на атомный вѣсъ ихъ, которыя въ изоморфныхъ соединеніяхъ могутъ замѣщать атомъ другаго элемента съ извѣстнымъ атомнымъ вѣсомъ.

Однако должно принять въ соображеніе и то, что изъ выше-приведенныхъ правилъ бываютъ явныя исключенія. Напримѣръ, изоморфны



хотя соотвѣтственные элементы барій и натрій замѣщаются при неодинаковомъ числѣ атомовъ. Далѣе, іодистая ртуть Hg_2J_2 и іодная ртуть HgJ_2 геометрически изоморфны, хотя и данный элементъ замѣщается при неодинаковомъ числѣ атомовъ.

Вслѣдствіе же случаевъ такихъ исключеній является сомнительнымъ примѣненіе изоморфизма соотвѣтственныхъ соединеній для опредѣленія числа атомовъ, содержащихся въ соединеніи, и притомъ сомнительность еще болѣе увеличивается вслѣдствіе того обстоятельства, что одно и то же тѣло часто при различныхъ условіяхъ принимаетъ два, или вообще нѣсколько существенно различныхъ кристаллическихъ формъ, т. е. могутъ быть полиморфными. Это явленіе говоритъ въ пользу того заключенія, что кристаллическія формы гораздо меньше обуславливаются внутреннимъ строеніемъ данныхъ или воображаемыхъ молекулъ въ газообразномъ состояніи, чѣмъ расположеніемъ и распредѣленіемъ послѣднихъ для образованія болѣе сложныхъ молекулъ; а слѣдовательно, кристаллическія формы стоятъ въ косвенной зависимости отъ атомнаго сочетанія.

9. Атомный вѣсъ элементовъ.

Числа, выражающія атомный вѣсъ элементовъ, т. е. опредѣленные вышесказаннымъ способомъ относительныя массы элементарныхъ атомовъ, приведены въ послѣдующей таблицѣ. Помѣщая въ одномъ, или въ обоихъ столбцахъ числа атомныхъ вѣсовъ, выведенныхъ «изъ газообразныхъ соединеній» и «изъ удѣльной теплоты», мы этимъ самымъ можемъ видѣть, для какого тѣла выведенъ атомный вѣсъ по первому способу и для какого по второму, и согласуются ли между собой для тѣхъ тѣлъ, для которыхъ выведены по обоимъ способамъ. Эти величины взяты, какъ это обыкновенно дѣлается, относительно атомнаго вѣса кислорода = 16 и

онѣ бываютъ на столько точны, на сколько бываютъ точны изслѣдованія состава химическихъ соединеній. Далѣе, для обыкновенныхъ цѣлей является достаточнымъ употреблять, такъ сказать, круглыя числа атомныхъ вѣсовъ съ меньшей точностью. Тамъ же, гдѣ помѣщено только круглое число атомнаго вѣса, тамъ-же и атомъ разсматриваемаго элемента выводится изъ относительнаго количества, въ какомъ онъ является въ соединеніи и изъ сходства этихъ соединеній съ другими уже извѣстнаго состава, какъ это дальше объясняютъ нѣкоторые нижеизложенные примѣры.

Числа, заключенныя въ столбцахъ «изъ удѣльнаго вѣса», основываются на удѣльной теплотѣ, выведенной косвенно изъ теплоемкости твердыхъ соединеній, за не имѣніемъ чиселъ, выражающихъ теплоемкость отдѣльныхъ элементовъ въ твердомъ состояніи. Къ выведеннымъ въ этой таблицѣ атомнымъ вѣсамъ отдѣльныхъ элементовъ можно прибавить слѣдующія замѣчанія.

Числа атомныхъ вѣсовъ.

НАЗВАНІЯ ЭЛЕМЕНТОВЪ.	АТОМНЫЕ ВѢСА.		Знаки.	Круглыя числа.
	Изъ газообразныхъ соединеній.	Изъ удѣльной теплоты твердыхъ тѣлъ.		
Алюминій	—	27,4	Al	27,4
Сурьма	120	120	Sb	120
Мышьякъ	75	75	As	75
Барій	—	(137,1)	Ba	137
Вериллій	Рейнольдъ	—	Be	9,2
		Нильсонъ и Петерссонъ.		
Свинецъ	206,9	206,9	Pb	207
Боръ	11	11	Bo	11
Бромъ	79,95	79,95	Br	80
Кадмій	—	112	Cd	112
Цезій	—	—	Cs	133
Кальцій	—	40	Ca	40
Церій	—	138	Ce	138
Хлоръ	35,457	(35,457)	Cl	35,5
Хромъ	—	(52,4)	Cr	52,4
Дидимъ	—	(144,8)	Di	145
Желѣзо	—	56	Fe	56
Эрбій	—	—	Er	170
Фторъ	19	19	Fl	19
Галлій	70	70	Gl	70
Золото	—	196,7	Au	197
Индій	—	113,4	In	113,4
Иридій	—	198	Ir	198
Іодъ	126,84	126,840	I	127
Калій	—	39,137	K	39,1

НАЗВАНІЯ ЭЛЕМЕНТОВЪ.	АТОМНЫЕ ВѢСА.		ЗНАКИ.	Круглыя числа.
	Изъ газообразныхъ соединений.	Изъ удѣльной теплоты твердыхъ тѣлъ.		
Кобальтъ.....	—	58,8	Co	59
Углеродъ.....	12,00	12	C	12
Мѣдь.....	—	63,5	Cu	63,5
Лантанъ.....	—	139	La	139
Литій.....	—	7,022	Li	7
Магній.....	—	24	Mg	24
Марганецъ.....	—	55,14	Mn	55
Молибденъ.....	96	96	Mo	96
Натрій.....	—	23,043	Na	23
Никель.....	—	55,8	Ni	59
Ніобій.....	94	—	Nb	94
Осмій.....	199,2	199,2	Os	199
Палладій.....	—	106	Pd	106
Фосфоръ.....	31,0	31,0	P	31
Платина.....	—	197,4	Pt	197
Ртуть.....	200,1	200,1	Hg	200
Родій.....	—	104,3	Rh	104
Рубидій.....	—	85,4	Rb	85,4
Рутеній.....	—	104	Ru	104
Кислородъ.....	16,00	—	O	16
Сѣра.....	32,074	32,074	S	32
Селень.....	79,4	79,4	Se	79
Серебро.....	—	107,930	Ag	108
Кремній.....	28,1	28,1	Si	28
Азотъ.....	14,044	(14,044)	N	14
Стронцій.....	—	(87,56)	Sr	87,6
Танталъ.....	182	—	Ta	182
Теллуръ.....	—	128,5	Te	128
Талій.....	204	204	Tl	204
Торій.....	—	—	Th	231
Титанъ.....	50	(50)	Ti	50
Уранъ.....	—	(180)	Ur	180
Ванадій.....	51,3	—	V	51,3
Водородъ.....	1,0025	—	H	1
Висмутъ.....	—	210	Bi	210
Вольфрамъ.....	184	184	Wo	184
Иттрій.....	—	—	Y	91
Цинкъ.....	65,2	65,2	Zn	65
Олово.....	118,1	118,1	Su	118
Цѣрковій.....	89,6	89,6	Zr	90

Если же принимаютъ, что 19 вѣсовыхъ частей фтора, соединяющихся съ однимъ атомомъ водорода, составляютъ атомъ его, соответственно съ этимъ фтористый боръ = $BoFl_3$, и фтористый то кремній = $SiFl_4$. А такъ какъ въ одной молекулѣ содержится 3.19, а въ другой молекулѣ 4.19 вѣсовыхъ частей фтора, то дѣйствительное вѣсовое количество фтора должно быть = $4.19 - 3.19 = 19.1$,

или, другими словами, атомный вѣсъ фтора не можетъ быть числомъ кратнымъ 19, а должно = 19.

Поэтому-то и молекулу еще не изслѣдованнаго относительно своей плотности фтористаго водорода должно обозначить = HFl .

Окиси дидима, лантана и церія соответственно атомнымъ вѣсамъ, выведеннымъ изъ удѣльной теплоемкости, будутъ имѣть формулы: Di_2O_3 ; La_2O_3 ; Ce_2O_3 и CeO_2 ; сообразно съ этими атомные вѣса для иттрія и эрбія такъ выбраны, чтобы окиси ихъ выражались черезъ Y_2O_3 , Er_2O_3 . Вотъ, напримѣръ, сулфо-соединеніе окиси иттрія $Y_2S_3O_{12}8aq$ соответственно составлено и изоморфно съ сулфо-соединеніемъ окиси дидима $Di_2S_3O_{12}8aq$. Для бериллія существуютъ два существенно различающіяся между собою опредѣленія удѣльной теплоты.

Первая величина 0,669 даетъ атомный вѣсъ $Be = 9,2$, атомную теплоемкость = 5,91, а для окиси даетъ формулу = BeO . Вторая, какъ кажется, болѣе точно опредѣленная величина, даетъ атомный вѣсъ 13,8, атомную теплоемкость = 5,63, а для окиси формулу = Be_2O_3 .

Атомный вѣсъ торія такъ выбранъ, что хлороплатинатъ его съ хлороплатинатомъ олова показываетъ сходное соединеніе, которое требуетъ непременно атомный вѣсъ торія обозначать = 231. Слѣдую этому, обозначаютъ формулу хлороплатината олова черезъ $SnCl_4PtCl_4 \cdot 12H_2O$, а хлороплатинатъ торія $ThCl_4PtCl_4 \cdot 12H_2O$.

Слѣдовательно, 64 элемента въ главномъ на столько извѣстны, что возможно прочно установить атомные вѣса ихъ. При 29 опредѣленій ихъ основаніемъ служить плотность газообразныхъ соединеній ихъ; для 46 — непосредственное наблюденіе удѣльной теплоты; для 9 косвенное опредѣленіе послѣдней; для четырехъ же элементовъ атомный вѣсъ выведенъ изъ составленныхъ соответственныхъ соединеній; для 24 служатъ основаніемъ газообразныя соединенія и удѣльная теплота ихъ; результаты этихъ обоихъ опредѣленій согласуются между собою. Для кислорода и водорода атомная теплоемкость $O = 4$ и $H = 2,3$, опредѣленная косвеннымъ путемъ, не подчиняется извѣстному правилу. Но за то для нихъ существуютъ многочисленныя газообразныя соединенія, которыя не допускаютъ никакого сомнѣнія въ ихъ атомномъ вѣсѣ.

Слѣдующіе шесть элементовъ, именно мозандръ, который повидимому тождественъ съ прежнимъ тербіемъ, деципій, яргоній,

иттебрій и скандій обходятся еще безъ опредѣленія атомнаго вѣса, хотя и отчасти уже изслѣдовано количественное отношеніе, въ которомъ они соединяются съ углеродомъ и кислородомъ. Вышеприведенные атомныя вѣса или относительныя массы атомовъ считаются за основныя величины въ современной химіи. На эти послѣднія должно смотрѣть, какъ на основной матеріалъ, изъ котораго послѣ дальнѣйшихъ комбинацій составляется видоизмѣняющаяся матерія. Химія, судя по современному состоянію знаній, должна химическія изслѣдованія привести къ свойствамъ этихъ неизмѣняющихся атомовъ. Такія свойства нельзя непосредственно изучать, такъ какъ отдѣльные атомы или молекулы не поддаются нашимъ непосредственнымъ ощущеніямъ. Эти свойства должны быть выведены посредствомъ сравненія многочисленныхъ соединенийъ элементарныхъ атомовъ, какъ это мы дѣлали выше при опредѣленіи одного свойства, а именно при опредѣленіи относительнаго вѣса атомовъ и при выводѣ теоріи химическаго средства, атомности элементарныхъ атомовъ.

II. Химическое соединеніе.

10. Установка атомистических молекулярных формулъ.

Атомистическая молекулярная формула какого-либо тѣла обозначаетъ его молекулу при данномъ числѣ атомовъ отдѣльныхъ элементарныхъ составныхъ частей, составляющихъ ее. Такимъ образомъ молекулярная формула уксусной кислоты = $C_2H_4O_2$. Она показываетъ, что въ одной молекулѣ уксусной кислоты содержатся 2 атома = 24 вѣс. част. углерода, 4 атома = 4 вѣс. част. водорода и 2 атома = 32 вѣс. част., кислорода, и что молекулярный вѣсъ уксусной кислоты — $24 + 4 + 32 = 60$, такъ какъ опытнымъ путемъ доказано, что молекулярный вѣсъ соединенія равенъ суммѣ вѣсовъ атомовъ, образующихъ эту молекулу.

Для опредѣленія атомистической молекулярной формулы какого-либо тѣла должно такимъ образомъ знать какъ молекулярный вѣсъ его, такъ и количественное отношеніе составныхъ частей, образующихъ молекулу. Первое для газообразныхъ и жидкихъ тѣлъ узнается по формулѣ $M = 28,943d$ (смотри стр. 19 и 26) изъ плотности d въ газообразномъ состояніи. Второе же узнается посредствомъ химическаго анализа, а также синтеза. Количество каждаго элемента, входящаго въ соединеніе, берется на 100 вѣсовыхъ частей. Исходя изъ процентнаго состава и молекулярнаго вѣса, атомистическая молекулярная формула объясняется болѣе наглядно посредствомъ нижеслѣдующаго примѣра.

Плотность пара уксусной кислоты оказалась $d = 2,078$; а вмѣстѣ съ тѣмъ приблизительный молекулярный вѣсъ $M = 2,078.28,94 = 60,15$. Онъ же показываетъ слѣдующій процентный составъ:

на 100 вѣсовыхъ частей	
Углеродъ	39,96
Водородъ	6,74
Кислородъ	53,30

Слѣдовательно, въ молекулѣ уксусной кислоты, т. е. въ 60,137 вѣсовыхъ частяхъ содержится:

$$\text{Углеродъ} = \frac{39,96 \cdot 60,15}{100} = 24,04 \text{ вѣсовыхъ частей или}$$

$$\frac{24,04}{12} = 2,003 \text{ атома} = C_2.$$

$$\text{Водородъ} = \frac{6,74 \cdot 60,15}{100} = 4,054 \text{ вѣсовыхъ частей или}$$

$$\frac{4,054}{1} = 4,054 \text{ атома} = H_4.$$

$$\text{Кислородъ} = \frac{53,3 \cdot 60,15}{100} = 32,06 \text{ вѣсовыхъ частей или}$$

$$\frac{32,06}{16} = 2,004 \text{ атома} = O_2.$$

Слѣдовательно, атомистическая молекулярная формула уксусной кислоты выражается посредствомъ $C_2H_4O_2$. Найденныя числа атомовъ 2,003; 4,054; 2,004 замѣняются непосредственно нижеслѣдующими числами 2; 4; 2, такъ какъ въ молекулѣ какого-либо соединенія элементарныя составныя части входятъ только въ цѣломъ числѣ атомовъ. Эти явныя отклоненія должны быть приписаны ошибкамъ, проистекающимъ при опредѣленіи состава и плотности пара, а также часто могутъ быть приписаны отклоненію свойствъ пара отъ свойствъ настоящихъ газовъ (смотри стр. 25 и глав. 12).

Изъ этой молекулярной формулы $C_2H_4O_2$ уксусной кислоты вычисляются болѣе точныя величины:

$$\text{Молекулярнаго вѣса } M = 2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 60$$

$$\text{Теоретической плотности } \frac{60}{28,943} = 2,073$$

Процентнаго состава:

$$\text{Углеродъ} = \frac{100 \cdot 2 \cdot 12}{60} = 40,00 \text{ проц.}$$

$$\text{Водородъ} = \frac{100 \cdot 4 \cdot 1}{60} = 6,67 \text{ проц.}$$

$$\text{Кислородъ} = \frac{100 \cdot 2 \cdot 16}{60} = 53,33 \text{ проц.}$$

Тамъ же, гдѣ соединенія неизвѣстны въ газообразномъ состояніи и гдѣ поэтому молекулярныя вѣса не могутъ быть непосредственно опредѣлены по формулѣ $M = 28,943d$, пользуются для опредѣленія молекулярнаго вѣса тѣлами, стоящими въ близкомъ отношеніи къ нимъ, какъ напр. нѣкоторыми летучими производными не установленныхъ еще окончательно соединеній. Такъ, напримѣръ, щавелевая кислота разлагается отъ дѣйствія жара, а поэтому и плотность пара ея не опредѣлена. Но при этомъ извѣстны въ газообразномъ состояніи метиловый и этиловый эфиры щавелевой кислоты, плотности которыхъ требуютъ обозначить формулы черезъ $C_2(CH_2)_3O_4$ и $C_2(C_2H_5)_2O_4$. А поэтому молекулярную формулу щавелевой кислоты обозначаютъ черезъ $C_2H_2O_4$, а не CNO_2 . Последняя формула должна была бы соответствовать эфиру формулы $C(CH_3)O_2$ и $C(C_2H_5)O_2$. Для установки формулы $C_2H_2O_4$ щавелевой кислоты служить далѣе существованіе кислаго этилаго эфира, кислаго щавелевозѣтильнаго эфира $C_2H(C_2H_5)O_4$, составъ котораго вслѣдствіе недѣлимости этила не можетъ быть обозначенъ половинной формулой.

Если же для нелетучаго тѣла нѣтъ ни одного газо-или паробразнаго тѣла, стоящаго къ нему въ близкомъ отношеніи, то мы покажемъ довольствуемся тѣмъ, что принимаемъ тѣ количества за молекулярный вѣсъ его, которыя, какъ самыя малыя, вступаютъ въ химическое взаимодействіе съ тѣлами уже извѣстнаго молекулярнаго вѣса и которыя въ то же время стоятъ въ полномъ согласіи съ извѣстными атомными вѣсами элементовъ. Такъ, напримѣръ, атомистическая молекулярная формула гидрата кали показываетъ слѣдующее взаимодействіе: $KHO + HCl = H_2O + ClK$. Вслѣдствіе недѣлимости не мыслимо меньшее количество элементарнаго атома, содержащагося въ соединеніи. Подобныя соображенія однако не могутъ ручаться намъ за достовѣрность того, что молекулярный вѣсъ не будетъ числомъ кратнымъ выведеннымъ количествамъ; они дадутъ только минимальныя границы для молекулярнаго вѣса. Если въ этомъ двойномъ разложеніи на мѣсто гидрата калия возьмемъ соответствующее количество гидрата кальція, то формулу нужно будетъ выразить черезъ $CaHO$, гдѣ $Ca = 20$ вѣс. час. кальція. Эта формула выражала бы всѣ обмѣнные разложенія гидрата кальція, что удовлетворяла бы во первыхъ всѣмъ чисто химическимъ требованіямъ, и притомъ соответствовала бы

обмѣннымъ разложеніямъ гидрата калия. Но однако молекулярный вѣсъ гидрата кальція долженъ быть выраженъ минимумъ черезъ двойное количество и при всѣхъ условіяхъ нужно принять число, кратное ему, выраженное въ цѣлыхъ числахъ, такъ какъ по удѣльной теплотѣ и твердымъ соединеніямъ, содержащимъ кальцій, атомный вѣсъ его принять $Ca = 40$ вѣс. час. Молекулярная формула гидрата кальція будетъ минимумъ $= CaH_2O_2$, при чемъ въ молекулѣ какого-либо соединенія не можетъ быть принято меньшее, чѣмъ обозначенное посредствомъ атомнаго вѣса количество элемента.

При установкѣ же молекулярной формулы для соединеній, содержащихъ молекулы, какъ ближайшія составныя части, т. е. для такихъ молекулярныхъ соединеній (смотри главу 14-ю), которыя не даютъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса летучихъ соединеній безъ того, чтобы сами или вполнѣ, или отчасти не разложились, примѣнимъ тотъ основной законъ, что отдѣльныя составныя части, образующія соединенія, входятъ, само собой разумѣется, въ молекулярное соединеніе только въ цѣломъ числѣ молекулъ. Такъ, напримѣръ, пикриново-кислый нафталинъ даетъ формулу $H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (NO_2)_3 \end{array} \right.$, которая заключаетъ въ себѣ молекулу обѣихъ составныхъ частей пикриновой кислоты и нафталина. Выбираютъ именно такую простѣйшую молекулярную формулу, которая содержала бы входяція въ соединеніе молекулы безъ дробныхъ частей; а вслѣдствіе этого соединеніе заключаетъ въ себѣ самый меньшій молекулярный вѣсъ разсматриваемаго молекулярнаго соединенія. Вопросъ остается безразличнымъ. представляетъ ли молекула число кратное прежнему числу, выраженное въ цѣлыхъ числахъ.

11. Атомистическія молекулярныя формулы и отношеніе газовыхъ объемовъ.

Атомистическія молекулярныя формулы выражаютъ отношенія между собою объемовъ составныхъ частей въ газообразномъ состояніи, а также непосредственное отношеніе ихъ къ объему всего соединенія въ томъ же состояніи. Онѣ заключаютъ въ себѣ законъ Гей-Люссака, который гласитъ, что, при соединеніи двухъ или бо-

лѣе газообразныхъ составныхъ частей для образованія газообразнаго соединенія, объемы отдѣльныхъ составныхъ частей между собою и сумма ихъ къ объему образовавшагося соединенія стоять въ простомъ отношеніи.

Если же мы обозначимъ, какъ это и постоянно дѣлають, объемъ вѣсоваго количества водорода, выраженнаго черезъ молекулярный вѣсъ = 2, слѣдовательно $H_2 = 2$ об., то послѣдній для всякаго тѣла въ газообразномъ состояніи будетъ также выражать 2 объема. Въ случаѣ же молекула какого-либо элемента состоитъ изъ n атомовъ, то тогда выраженное вѣсовое количество, принимаемое за атомный вѣсъ, займетъ $\frac{2}{n}$ объемовъ.

Напримѣръ, по таблицѣ на стр. 19:

Молекулярный вѣсъ	{	водорода $H_2 = 2$ об.	{	$H = \frac{2}{2} = 1$ объемъ
		кислорода $O_2 = 2$ об.		$O = \frac{2}{2} = 1$ объемъ
		ртути $Hg = 2$ об.		$Hg = \frac{2}{1} = 2$ объема
		фосфора $P_4 = 2$ об.		$P = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$ объема.
		атомный вѣсъ		

Отсюда можно легко вывести отношеніе объемовъ газообразныхъ составныхъ частей между собой и отношеніе ихъ къ объему образовавшагося соединенія въ газообразномъ состояніи.

Молекулярная формула хлористаго водорода = HCl .

» » хлора = Cl_2 , объемъ для $Cl = \frac{2}{2} = 1$

» » водорода = H_2 » » $H = \frac{2}{2} = 1$

Сумма объемовъ составныхъ частей = 2.

» » HCl = 2.

Хлоръ и водородъ соединяются между собою въ равныхъ объемахъ безъ сжатія для образованія хлористаго водорода, какъ это показываетъ опытъ.

Молекулярная формула воды = H_2O

- » » водорода = H_2 , объемъ для $H_2 = 2$
 » » кислорода = O_2 » » $O_2 = \frac{2}{2} = 1$

Сумма объемовъ составныхъ частей = 3
 » » воды = 2.

Молекулярная формула амміака = NH_3

- » » азота = N_2 , объемъ для $N = \frac{2}{2} = 1$
 » » водорода = H_2 » » $N_3 = \frac{3 \cdot 2}{2} = 3$

Сумма объемовъ составныхъ частей = 4
 » » NH_3 = 2.

Соотвѣтственно этому при разложеніи электрическимъ токомъ, объемъ амміака удваивается.

Молекулярная формула хлорной ртути = $HgCl_2$

- » » ртути = Hg , объемъ для $Hg = 2$
 » » хлора = Cl » » $Cl_2 = 2$

Сумма объемовъ составныхъ частей = 4
 » » для $HgCl_2$ = 2.

Молекулярная формула треххлористаго фосфора = PCl_3

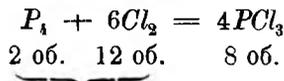
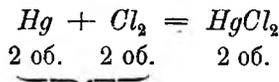
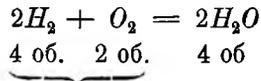
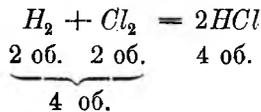
- » » фосфора = P_4 , объемъ для $P = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$
 » » хлора = Cl_2 » » $Cl_3 = \frac{3 \cdot 2}{2} = 3$

Сумма объемовъ составныхъ частей = $3\frac{1}{2}$
 » » PCl_3 = 2.

При такомъ родѣ изслѣдованія мы должны помнить, что въ этихъ примѣрахъ вѣсовое количество обозначаетъ только атомъ; такъ напримѣръ, атомъ хлора по вѣсу будетъ только половина молекуляр-

наго вѣса его, а для фосфора только четверть молекулы. Слѣдовательно, если говорятъ, что вѣсовой атомъ хлора наполняетъ одинъ объемъ, то этимъ не предполагаютъ существованіе отдѣльнаго атома хлора Cl , но только вѣсовое количество, составляющее половину выраженного молекулярнаго вѣса Cl_2 , а послѣдній въ свою очередь состоитъ опять изъ двухъ атомныхъ молекулъ.

Вслѣдствіе этого было бы послѣдовательнѣе, во избѣжаніе недоразумѣнія при обсужденіи отношеній объемовъ, исходить изъ уравненія обмѣннаго разложенія, особенно для тѣлъ, которыя образуются прямо изъ своихъ составныхъ частей. Изъ обозначенныхъ уравненій обмѣннаго разложенія молекулярныхъ формулъ можно усмотрѣть, какъ вообще отношеніе объемовъ тѣлъ, вступающихъ въ обмѣнное разложеніе, такъ и отношеніе объемовъ разсматриваемыхъ тѣлъ передъ обмѣннымъ разложеніемъ къ объемамъ этихъ же тѣлъ послѣ разложенія. Такимъ образомъ эти уравненія даютъ возможность видѣть всевозможныя отношенія газовыхъ объемовъ соединенныхъ газообразныхъ тѣлъ, имѣющихся при химическомъ двойномъ разложеніи. Слѣдующія уравненія обмѣннаго разложенія выяснятъ это:



Вмѣстѣ съ тѣмъ можно усмотрѣть, что и безъ того существуетъ необходимое слѣдствіе изъ закона Авогардо, а именно, что число газовыхъ объемовъ вмѣстѣ сообщающихся тѣлъ передъ химическимъ обмѣннымъ разложеніемъ и послѣ, т. е. nv и Nv стоятъ въ томъ же отношеніи, въ какомъ и число данныхъ молекулъ передъ об-

мѣннымъ химическимъ разложеніемъ и послѣ, какъ nm и Nm , а слѣдовательно:

$$\frac{nv}{Nv} = \frac{nm}{Nm}$$

Слѣдовательно, можно вычислить одну изъ этихъ четырехъ величинъ, когда извѣстны остальные три, какъ это часто случается, при анализѣ газовъ.

Эти простыя и важныя отношенія необходимо являются и при опредѣленіи химическихъ молекулъ по закону Авогардо (смотри стр. 13). Обозначенные на стр. 28 атомныя вѣса опираются также косвенно на законъ Авогардо, равно какъ и на удѣльную теплоту въ твердомъ состояніи и на оказавшееся теперь отношеніе теплоемкости ртутныхъ паровъ къ молекулярному вѣсу (смотри стр. 26).

Здѣсь эти отношенія выведены изъ физическихъ свойствъ; но не смотря на это, они оказались пригодными также для химическихъ цѣлей: они выражаетъ одинаковое химическое содержаніе посредствомъ соотвѣтственнаго состава, позволяютъ распознавать въ обильной массѣ неизвѣстныя уже отношенія и сходства въ химическомъ превращеніи и составѣ, вслѣдствіе чего выступаютъ общія точки зрѣнія и т. д. Такія особенныя выводы показываютъ намъ неопровержимость вытекающаго изъ всеобщихъ разсужденій, что химія и физика, какъ двѣ близко сросшія вѣтви естествознанія, могутъ только выиграть въ богатствѣ и достовѣрности своихъ изслѣдованій, при всестороннемъ анализѣ ихъ результатовъ.

12. Молекулы жидкихъ и твердыхъ тѣлъ.

Есть много основаній думать, что въ твердомъ состояніи, а также въ жидкомъ всѣ самостоятельно движущіяся, какъ цѣлое, молекулы состоятъ изъ весьма большаго числа молекулъ въ газообразномъ состояніи, или составлены по прочно установленнымъ атомнымъ вѣсамъ элементовъ, изъ весьма малыхъ химическихъ основныхъ молекулъ. Слѣдовательно, на молекулы тѣлъ, находящіяся въ твердомъ или жидкомъ состояніи, должно смотрѣть, какъ на молекулярныя соединенія газовыхъ молекулъ, или весьма малыхъ химическихъ основныхъ молекулъ; относящіяся сюда наблюденія касаются плотности паровъ приблизительно при точкѣ кипѣнія, полиморфизма, а главнымъ образомъ различныхъ модифи-

кацій данной субстанціи въ твердомъ состояніи, теплоемкости, вліянія тепла при кристаллизаціи осадка, бывшаго прежде въ аморфномъ видѣ, круговой поляризаціи этихъ химическихъ тѣлъ при различныхъ обстоятельствахъ, изоморфизма и образованія кристаллическихъ формъ.

Нижеслѣдующая ссылка на нѣкоторые изъ нихъ докажетъ намъ цѣлесообразность принятія болѣе сложныхъ молекулъ въ твердомъ и жидкомъ состояніи тѣлъ. Іодная ртуть кристаллизуется изъ раствора при обыкновенной температурѣ въ квадратной системѣ краснаго цвѣта и возгоняется въ кристаллахъ ромбической системы желтаго цвѣта; углекислый кальцій $CaCO_3$, какъ арагонитъ, кристаллизуется въ кристаллахъ ромбической системы изъ раствора воды, содержащей углекислоту при 100° и въ ромбоэдрическихъ кристаллахъ при обыкновенной температурѣ. Такія различія могутъ быть только выведены къ различной группировкѣ тождественныхъ газовыхъ молекулъ, или невообразимо малыхъ молекулъ, какъ $CaCO_3$, для составленія молекулярныхъ группъ, т. е. кристаллическихъ молекулъ, которыя обозначаютъ малѣйшія величины кристалловъ, существующія какъ таковыя самостоятельно. Красная и желтая іодная ртуть представляютъ собою различную изомерию соединеній однородныхъ основныхъ молекулъ HgJ_2 . Арагонитъ и известковый шпатель построены изъ однихъ и тѣхъ же составныхъ частей $CaCO_3$, но только при различномъ распредѣленіи послѣднихъ, обнаруживающемся между прочимъ различнымъ содержаніемъ энергіи, такъ какъ арагонитъ, при раствореніи въ соляной кислотѣ, выдѣляетъ больше тепла, чѣмъ известковый шпатель.

Слѣдовательно, на молекулы въ твердомъ состояніи, являющихся различныхъ кристаллическихъ формъ, т. е. полиморфныхъ тѣлъ, должно смотрѣть, какъ на молекулярное соединеніе, составленное по прочнымъ, хотя еще неизвѣстнымъ, отношеніямъ между собой газовыхъ или невообразимо малыхъ молекулъ.

При ромбической и одноклиномической сѣрѣ также должно принять то предположеніе, что различныя кристаллическія молекулы составлены изъ распредѣляющагося различныхъ образомъ большаго числа существующихъ при высшей температурѣ отдѣльныхъ молекулъ въ газообразномъ состояніи. Слѣдовательно, на молекулу аморфной твердой сѣры равнымъ образомъ также должно смотрѣть, какъ на агрегатъ газовыхъ молекулъ.

Въ пользу этого говоритъ также вышеизложенная таблица паровъ сѣры. Исслѣдованіе при температурѣ ниже $16,7^{\circ}$ плотности паровъ ледяной уксусной кислоты показали намъ, что даже въ газообразной формѣ, слѣдовательно въ общемъ при болѣе, высокой температурѣ часть уксусной кислоты $C_2H_4O_2$ группируется въ болѣе сложныя молекулы. Она должна быть, слѣдовательно, въ тѣлѣ въ болѣе твердомъ состояніи, чѣмъ ниже обозначенная температура, т. е. это должно случиться при значительномъ уменьшеніи живой силы дѣйствующихъ движеній во время соединенія основныхъ молекулъ, а слѣдовательно, плотность паровъ сѣры приблизительно при точкѣ кипѣнія и при низкомъ давленіи оказывается въ три раза больше плотности той сѣры, которая при увеличеніи температуры понемногу уменьшается, притомъ такъ, что далеко за точкой кипѣнія, т. е. около 700 градусовъ, молекулы эти, находящіяся въ парообразномъ состояніи, будутъ имѣть число кратное отдѣльно существующимъ молекуламъ S_2 для 800° и 1040° .

Наблюденныя же плотности паровъ селена также говорятъ въ пользу того, что молекулы, существующія при 860° и 1040° , состоятъ изъ группъ отдѣльныхъ молекулъ Se_2 при 1420° . Если же, такимъ образомъ, соразмѣрно высокимъ температурамъ и въ газообразномъ состояніи даны условія для образованія болѣе сложныхъ молекулъ, то послѣднія при сотыхъ доляхъ градуса болѣе низкой температуры должны быть съ гораздо большей массой, т. е. въ жидкомъ или твердомъ состояніи. А также круговая поляризація подтверждаетъ выводы на счетъ молекулярной конструкціи въ томъ смыслѣ, что она состоитъ изъ заключенныхъ въ самой себѣ молекулъ. Хлорновато-кислый натрій $NaClO_3$ въ растворѣ оптически не дѣятеленъ. При кристаллизаціи онъ даетъ какъ право такъ и лѣво вращающіеся кристаллы, смотря потому, съ какими кристаллами растворъ приходитъ въ соприкосновеніе.

Водная тіо-орто-сурьмяно-натровая соль, шлиппевская соль. $3Na_2S_2(Sb_3S_3)18H_2O$ дѣйствуетъ оптически въ кристаллахъ, но не въ растворѣ. Точно такимъ же образомъ окись кремнія SiO_2 , кварцъ, какъ право вращающая, такъ и лѣво вращающая, будетъ студениста, аморфна, но однопреломляющая. Противоположныя способности вращенія различныхъ кристалловъ одной и той же субстанции идутъ рука объ руку больше всего съ расположеніемъ геміэдрическихъ и теттартоэдрическихъ плоскостей и съ принад-

лежностью оптически дѣйствующихъ различнымъ образомъ кристалловъ къ правымъ или лѣвымъ несливающимся между собой, но симметрическимъ формамъ.

Прямое объясненіе вышесказаннаго факта требуетъ принять то предположеніе, что основныя молекулы вышеприведенныхъ тѣлъ суть оптически не дѣйствующія и что способность вращенія вправо или влѣво обнаруживается вслѣдствіе послѣдующаго распределенія оптически дѣйствующихъ основныхъ молекулъ въ неслившіеся симметрическіе кристаллы, въ томъ или другомъ смыслѣ. Но вмѣстѣ съ тѣмъ знаютъ также такія тѣла, которыя дѣйствуютъ оптически въ аморфномъ или жидкомъ состояніи, но которыя не могутъ кристаллизоваться.

Сюда принадлежатъ обѣ винныя кислоты и ихъ соли, соли яблочной кислоты, аспарагинъ, камфора и различные роды сахара. Подобное отношеніе объясняется тѣмъ предположеніемъ, что болѣе простыя частички кристаллической молекулы также обладаютъ свойствами различнаго рода вращенія, которыя обнаруживаются въ кристаллѣ. Вслѣдствіе разрушенія кристалла начинаютъ дѣйствовать болѣе простыя молекулы. Такія соприкасающіяся между собой соображенія на счетъ разнородныхъ результатовъ, получаемыхъ путемъ наблюденія, приводятъ къ тому вполне согласному заключенію, что непременно должно допустить агрегатъ сложныхъ молекулъ для тѣлъ, находящихся въ твердомъ или жидкомъ состояніяхъ, т. е., что молекулярныя соединенія состоятъ или изъ химическихъ основныхъ молекулъ, существующихъ въ газообразномъ состояніи, или изъ невообразимо малыхъ молекулъ, опредѣляемыхъ по атомному вѣсу элементовъ. Число же газовыхъ молекулъ, составляющихъ твердую или жидкую молекулу, до сихъ поръ неизвѣстно, но однако должно предположить, что число ихъ будетъ очень велико. Это выясняетъ какъ одинаковую теплоемкость тѣлъ при различномъ состояніи ихъ агрегатовъ, такъ и полное согласіе результатовъ. Но все-жъ таки эти разсматриваемыя точки зрѣнія принесутъ большую пользу, такъ какъ для преслѣдуемыхъ цѣлей будетъ полезно знать, съ помощью приведенныхъ выше фактовъ, что молекулы химическаго соединенія въ жидкомъ или твердомъ состояніяхъ состоятъ изъ большаго числа газовыхъ, или основныхъ химическихъ молекулъ.

13. Химическое сродство; атомность элементовъ.

Неизвѣстную причину, удерживающую элементарные атомы въ химическихъ соединеніяхъ и объединяющую ихъ, называютъ *химическимъ сродствомъ*. Последнее понимаютъ какъ силу, дѣйствующую притягательнымъ образомъ между атомами и обладающую для различныхъ элементовъ различнымъ характеромъ; она также существуетъ между однородными атомами. Дѣйствіе химическаго сродства отличаютъ двоякимъ образомъ: съ одной стороны обширность или величина различныхъ единицъ химическаго сродства различаются между собой силой, съ другой стороны интенсивностью.

Величину химическаго сродства какого-нибудь элементарнаго атома выражаютъ тѣми данными, сколько этотъ атомъ можетъ связать другихъ атомовъ элемента, принятаго за единицу, или сколько можетъ замѣщать послѣднихъ въ соответствующихъ соединеніяхъ.

Сила химическаго сродства обозначаетъ величину сопротивленія, которое оказываютъ составныя части какого-нибудь соединенія при ихъ разъединеніи. Для сужденія о ней служатъ точкой опоры тепловыя явленія при разложеніи и образованіи соединеній.

Сила и величина химическаго сродства не зависятъ другъ отъ друга. Мѣдь и ртуть показываютъ относительно кислорода одинаковую величину химическаго сродства, такъ какъ одинъ атомъ ихъ объединяется съ однимъ атомомъ кислорода для образованія соответствующихъ окисей CuO и HgO . Но сила химическаго сродства обомъ по отношенію къ кислороду различна, такъ какъ, въ то время какъ окись ртути уже при не очень высокой температурѣ распадается на ртуть и кислородъ, окись мѣди не разлагается даже въ жару. Въ данномъ случаѣ при одинаковой величинѣ химическаго сродства сила послѣдняго различна. Углеродъ показываетъ по отношенію къ водороду вчетверо большую величину химическаго сродства нежели хлоръ, такъ какъ въ болотномъ газѣ CH_4 одинъ атомъ углерода связанъ съ четырьмя атомами водорода, въ то время какъ одинъ атомъ хлора связывается только съ однимъ атомомъ водорода при образованіи хлористаго водорода HCl . Не смотря на это, сила сродства углерода по отношенію къ водороду такъ мала, что прямое соединеніе ихъ едва возможно, между тѣмъ какъ хлоръ и водородъ образуютъ хлористый водородъ при значительномъ вы-

дѣленіи тепла. Въ данномъ случаѣ элементъ съ большей величиной химическаго средства обладаетъ меньшей силой его.

Одинъ атомъ фосфора связывается съ тремя атомами хлора для образованія треххлористаго фосфора при значительномъ выдѣленіи тепла; одинъ же атомъ серебра связывается только съ однимъ атомомъ хлора для образованія хлористаго серебра $AgCl$, и послѣднее разлагается уже при дневномъ свѣтѣ на серебро и хлоръ. Въ данномъ случаѣ элементъ съ большей величиной химическаго средства обладаетъ также и большей силой его.

Понятіе о величинѣ химическаго средства элементарныхъ атомовъ, которая, какъ уже сказано, не зависитъ отъ силы химическаго средства и строго отличается отъ послѣдней, служить, послѣ вышеизложенной установки атомныхъ вѣсовъ элементовъ, основаніемъ новѣйшаго развитія химіи. При этомъ нужно привести факты, на которыхъ основывается опредѣленіе величины химическаго средства различныхъ элементарныхъ атомовъ, понятіе о емкости насыщенія или атомности или эквивалентности элементовъ.

Разсматривая относительное количество нѣкоторыхъ элементовъ, составляющихъ простое, т. е. состоящее изъ малаго числа атомовъ, химическое соединеніе, которое остается постояннымъ въ газообразномъ состояніи даже при значительныхъ колебаніяхъ температуры и атомный вѣсъ котораго вслѣдствіе этого вѣдъ всякаго сомнѣнія. можно убѣдиться, что такіе элементы вступаютъ въ соединеніе такъ, что одинъ атомъ ихъ связывается только съ однимъ атомомъ другаго или того же самаго элемента. Это можно видѣть въ соединеніяхъ хлоро-, бромо-, йодоводородныхъ HCl , HBr , HJ , въ хлористомъ талліи $TlCl$, водородѣ H_2 , хлорѣ Cl_2 , бромѣ Br_2 , йодѣ J_2 . Такимъ образомъ одинъ атомъ хлора, брома, іода или водорода можетъ связать только одинъ атомъ водорода и наоборотъ. Эти факты выражаются такими словами: элементы *водородъ, хлоръ, бромъ, іодъ* и *таллій* суть *одноатомны*, одноэквивалентны; ихъ величина химическаго средства, ихъ емкость насыщенія, ихъ атомность или эквивалентность = 1; атомъ такого элемента обладаетъ 1 единицей средства или единицей связи. Изъ другихъ элементовъ 1 атомъ связывается съ 2 атомами одноатомныхъ элементовъ, какъ показываютъ молекулярныя формулы слѣдующихъ соединеній: вода H_2O ; сероводородъ H_2S , хлорная ртуть $HgCl_2$, бромная ртуть $HgBr_2$; йодная ртуть HgJ_2 . къ этимъ ртутнымъ соединеніямъ должны

быть также отнесены меркурдиметиль и меркурдизетиль, сравненіе которыхъ съ выше названными показываетъ, что атомная группа метиль или этиль играетъ такую же роль, какъ одноатомный элементъ *Cl*, *Br* или *J* (какъ это будетъ объяснено при изложеніи атомности углерода и еще ниже въ 17 гл. при рассмотрѣніи «радикаловъ»). Принимая такимъ образомъ число связанныхъ метильныхъ или этильныхъ атомовъ за масштабъ атомности, можно представить оба летучія соединенія цинка, а именно цинкметила и цинкэтила такимъ образомъ: $Zn(CH_3)_2$ и $Zn(C_2H_5)_2$. При рассмотрѣніи представленныхъ молекулярныхъ формулъ обозначаютъ элементы *кислородъ*, *сѣру*, *ртуть* и *цинкъ*, какъ *двуатомные*, потому что одинъ атомъ ихъ связанъ въ своихъ газообразныхъ постоянныхъ соединеніяхъ съ 2 атомами какого-нибудь одноатомнаго элемента или какой-нибудь одноатомной атомной группы.

1 атомъ другихъ элементовъ связывается еще съ тремя одноатомными атомами для образованія постоянныхъ газообразныхъ соединеній: амміакъ NH_3 , метиламинъ $NH_2(CH_3)$; фосфористый водородъ PH_3 , метилфосфинъ $PH_2(CH_3)$, трехлористый фосфоръ PCl_3 , мышьяковистый водородъ AsH_3 , тріэтиларсинъ $As(C_2H_5)_3$, трехлорпестый мышьякъ $AsCl_3$, тріэтилетибинъ $Sb(C_2H_5)_3$, хлористый висмутъ $BiCl_3$, хлористый боръ $BoCl_3$, бромистый боръ $BoBr_3$, бортриметиль $Bo(CH_3)_3$, бортріэтиль $Bo(C_2H_5)_3$, хлористый индій $InCl_3$. Сообразно этому приписываютъ атому элементовъ *азота*, *фосфора*, *мышьяка*, *сурьмы*, *висмута*, *бора* и *индія* три единицы сродства, и называютъ эти элементы *трехатомными*.

Опять другіе элементы связываются однимъ атомомъ съ 4 одноатомными атомами: болотный газъ CH_4 , хлористый метиль CH_3Cl , хлористый метилень CH_2Cl_2 , хлороформъ $CHCl_3$, хлористый углеродъ CCl_4 , хлористый кремній $SiCl_4$, іодистый кремній SiI_4 , сплицумэтиль $Si(C_2H_5)_4$, хлорное олово $SnCl_4$, ставнэтиль $Su(C_2H_5)_4$, хлористый цирконій $ZrCl_4$, хлористый титанъ $TiCl_4$, плумбметиль $Pb(CH_3)_4$, хлористый ванадій VCl_4 . Поэтому элементы *углеродъ*, *кремній*, *олово*, *цирконій*, *титанъ*, *свинець* и *ванадій* должны быть повимаемы какъ *четыреатомные*.

Судя по соединеніямъ, изслѣдованнымъ относительно своей плотности въ парообразномъ состояніи, хлористому ніобію $NbCl_5$, хло-

ристовому танталу $TaCl_5$, хлористому молибдену $MoCl_5$, *ниобій, танталъ* и молибденъ суть пятиатомны.

Газообразное соединеніе хлористый вольфрамъ W_6Cl_{12} показываетъ, что вольфрамъ шестиатомень.

Одноатомные атомы различныхъ элементовъ замѣщаютъ другъ друга въ соответствующихъ соединеніяхъ атомъ за атомъ: HBr , HCl , HI , H_2 , Br_2 , I_2 ; OH_2 , OCl_2 , $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 ; AsH_3 , $AsCl_3$, AsI_3 ; CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 . Поэтому считаютъ фторъ одноатомнымъ, такъ какъ онъ замѣщаетъ напр. хлоръ въ одинаковомъ числѣ атомовъ, какъ показываютъ слѣдующія соединенія: $BoCl_3$, $BoFl_3$; $SiCl_4$, $SiFl_4$.

Подобно тому какъ 1 атомъ двуатомнаго элемента связываетъ 2 одноатомныхъ атома, такъ онъ можетъ замѣщать въ химическихъ соединеніяхъ 2 одноатомныхъ атома, какъ видно изъ слѣдующихъ сопоставленій: H_2O , OO ; H_2S , SS ; CCl_4 , $COCl_2$, COS , COO , CSS .

Двуатомные элементы замѣщаютъ другъ друга въ одинаковомъ числѣ атомовъ: H_2O , H_2S ; CO_2 , CS_2 , $Zn(C_2H_3)_2$, $Hg(C_2H_3)_2$.

Далѣе, трехатомный элементъ становится на мѣсто трехъ одноатомныхъ: CH_3 , CNH ; CCl_3 , $CNCl$; H_3N , NN . Другъ друга трехатомные элементы замѣщаютъ въ одинаковомъ числѣ атомовъ H_3N , H_3P , H_3As ; Cl_3P , Cl_3As , Cl_3Sb , Cl_2Bi , Cl_3Bo .

Четырехатомные элементы такимъ же образомъ въ одинаковомъ числѣ атомовъ показываютъ одинаковое дѣйствіе химическаго средства: Cl_4C , Cl_4Si , Cl_4Sn , Cl_4Zr , Cl_4Ti .

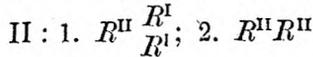
Если поэтому тѣ элементы, атомы которыхъ не можетъ никогда въ постоянномъ газообразномъ соединеніи связывать или замѣщать больше одного атома, назвать одноатомными, то подъ атомностью или эквивалентностью элементовъ должно понимать способность его атомовъ связывать или замѣщать известное число одноатомныхъ атомовъ.

Обыкновенно атомность обозначаютъ черточками или римским цифрами, поставленными справа надъ атомнымъ знакомъ. Такъ напр. C^{IV} или C^{IV} выражаетъ четырехатомность углерода.

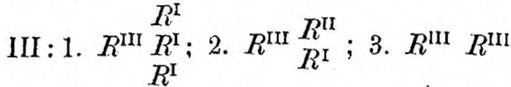
Сообразно вышеизложеннымъ понятіямъ являются различныя соединенія элементовъ, смотря по атомности ихъ, въ слѣдующихъ видахъ или типахъ, гдѣ 1-, 2-, 3-, 4-атомные атомы обозначены черезъ R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} :



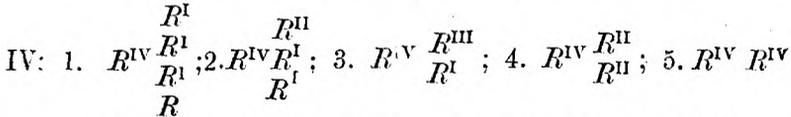
напр. HCl , HBr , HI , HFl , HH , $BrBr$, II , HH .



напр. 1. OH_2 , SH_2 , $HgCl_2$; 2. OO , SS .



напр. 1. NH_3 , $BoCl_3$, AsJ_3 , $BoBr_3$; 2. $NOCl$; 3. NN .



напр. 1. CH_4 , $SnCl_4$, SiJ_4 ; 2. $COCl_2$; 3. CNH , $CNCl$; 4. COS , COO , CSS .

Предъидущія разсужденія и заключенія относятся только къ такимъ элементамъ, которые даютъ постоянныя газообразныя соединенія съ извѣстной вслѣдствіе этого молекулярной величиной. Для остальныхъ элементовъ опредѣлили атомность посредствомъ сравненія ихъ соединеній съ соответствующими соединеніями другихъ элементовъ извѣстной атомности. Это опредѣленіе, само собою разумѣется, имѣетъ меньшую достовѣрность, чѣмъ когда можно въ основаніе положить непосредственно летучія соединенія данныхъ элементовъ и въ особенности такія, которыя содержатъ только одинъ атомъ послѣднихъ въ молекулѣ.

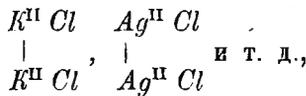
Въ слѣдующей таблицѣ элементы расположены въ группы по ихъ атомности съ приложеніемъ принятыхъ на стр. 28 круглыхъ цифръ атомныхъ вѣсовъ. Отсюда естественно должны быть исключены такіе вновь открытые элементы, для которыхъ еще нѣтъ достаточной точки опоры для установки атомнаго вѣса, а именно Іаргоній, Мазандръ, Филиппій, Деципій, Итербій и Скандій. Тѣ элементы, для которыхъ атомность опредѣлена изъ вышеприведенныхъ газообразныхъ соединеній, изображены курсивомъ.

Одноатомные элементы.

Водородъ	$H = 1$
Хлоръ	$Cl = 35,5$
Бромъ	$Br = 80$
Иодъ	$J = 127$

Фторъ	<i>Fl</i> = 19
Таллій	<i>Tl</i> = 204
Серебро	<i>Ag</i> = 108
Калій	<i>K</i> = 39
Натрій	<i>Na</i> = 23
Литій	<i>Li</i> = 7
Цезій	<i>Ce</i> = 133
Рубидій	<i>Rb</i> = 85,4

Серебро, калий, натрий, литий, цезий и рубидий разсматриваются какъ одноатомные, потому что ихъ соли, напр. хлористыя изображаются черезъ самыя малыя молекулярныя формулы *AgCl*, *KCl*, *NaCl*, *LiCl*, *CeCl*, *RbCl*, = соответствующія по своему составу газовой молекулы *TlCl*. Возможно, однако менѣе вѣроятно противъ прежняго, чтобы названные металлы были двуатомны, и тогда ихъ молекулярныя формулы имѣли бы слѣдующій видъ:



т. е. простая связь, изображенная черточкой соединяла бы тождественные атомы, какъ это бываетъ напр. при газовыхъ молекулахъ $Si_2 Cl_6 = \begin{array}{c} Si Cl_3 \\ | \\ Si Cl_3 \end{array}$ и $C_2 Cl_6 = \begin{array}{c} Cl_3 \\ | \\ Cl_3 \end{array}$ гдѣ *C* и *Si* по стр. 42

четыреатомны.

Двуатомные элементы.

Кислородъ	<i>O</i> = 16
Сѣра	<i>S</i> = 32
Селенъ	<i>Se</i> = 79
Теллуръ	<i>Te</i> = 128
Ртуть	<i>Hg</i> = 200
Цинкъ	<i>Zn</i> = 65
Мѣдь	<i>Cu</i> = 63,5
Кадмій	<i>Cd</i> = 112
Магній	<i>Mg</i> = 24
Кальцій	<i>Ca</i> = 40
Стронцій	<i>Sr</i> = 87,6
Барій	<i>Ba</i> = 137

Атомность барія, стронція, кальція, магнія, а также мѣди и кадмія потому принимаютъ = 2, что атомные вѣса ихъ, выведенные изъ удѣльной теплоты въ твердомъ состояніи или въ твердыхъ соединеніяхъ, допускаютъ, какъ самое простое выраженіе для молекулы хлористыхъ соединеній (ср. стр. 33 и 34), слѣдующія формулы: $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $CuCl_2$. При этомъ сравниваютъ эти хлористыя соединенія съ летучимъ хлористымъ соединеніемъ $HgCl_2$ двуатомной ртути. При удвоеніе молекулы хлористыхъ соединеній эти элементы, связанные съ Cl_2 , должны были бы быть понимаемы minimum какъ трехатомные, т. к. слипаніе атомной группы напр. Ca_2Cl_4 могло бы быть объяснено только взаимной по крайней мѣрѣ простой связью обоихъ атомовъ кальція. Строе-

ніе молекулы нашло бы тогда выраженіе въ формулѣ

$$\begin{array}{c} Ca^{III} = Cl \\ | \\ Ca^{II} = Cl \end{array}$$

гдѣ каждая черточка обозначаетъ взаимную связь одной единицы сродства, т. е. означаетъ взаимную нейтрализацію двухъ единицъ сродства расположенныхъ другъ около друга атомовъ.

Трехатомные элементы.

Азотъ	N = 14
Фосфоръ	P = 31
Мышьякъ	As = 75
Сурьма	Sb = 120
Висмутъ	Bi = 210
Боръ	Bo = 11
Индій	Jn = 113,4
Золото	Au = 197

Золоту потому приписали трехатомность, что самая малая молекулярная формула его солей, какъ напр. $AuCl_3$, требуетъ трехатомности, послѣ того какъ атомный вѣсъ золота былъ принятъ на основаніи теплоемкости = 197. Относительно атомности азота и фосфора см. слѣдующую главу въ концѣ.

Четырехатомные элементы.

Углеродъ	<i>C</i> = 12
Кремній	<i>Si</i> = 28
Цирконій	<i>Zr</i> = 90
Титанъ	<i>Ti</i> = 50
Олово	<i>Sn</i> = 118
Торій	<i>Th</i> = 231
Свинецъ	<i>Pb</i> = 207
Ванадій	<i>V</i> = 51,3
Жельзо	<i>Fe</i> = 56
Марганецъ	<i>Mn</i> = 55
Хромъ	<i>Cr</i> = 52,4
Никкель	<i>Ni</i> = 59
Кобальтъ	<i>Co</i> = 59
Алюминій	<i>Al</i> = 27,4
Галлій	<i>Ga</i> = 70
Бериллій	<i>Be</i> = 13,8
Дидимъ	<i>Di</i> = 145
Лантанъ	<i>La</i> = 139
Церій	<i>Ce</i> = 138
Иттрій	<i>Y</i> = 91
Эрбій	<i>Er</i> = 170
Палладій	<i>Pd</i> = 106
Рутеній	<i>Ru</i> = 104
Родій	<i>Rh</i> = 104
Платина	<i>Pt</i> = 197
Иридій	<i>Ir</i> = 198
Осмій	<i>Os</i> = 199
Уранъ	<i>Ur</i> = 180

Атомность алюминія и жельза, атомные вѣса которыхъ опредѣлены иль удѣльной теплоты на основаніи закона Дюлонга и Пти (см. стр. 23 и 28), принимаетъ = 4, такъ какъ летучія соединенія Al_2Cl_6 и Fe_2Cl_6 соотвѣтствуютъ соединенію четырехатомнаго углерода, а именно C_2Cl_6 , а также двумъ летучимъ соединеніямъ четырехатомнаго кремнія, а именно полторахлористому кремнію Si_2Cl_6 и дисилициумгексэтилу $Si_2(C_2H_5)_6$. Соединенію углерода

дають такое расположеніе $\begin{array}{c} C \equiv Cl_3 \\ | \\ C \equiv Cl_3 \end{array}$, гдѣ взаимная связь оболкъ

углеродныхъ атомовъ объясняетъ сдѣяленіе всей атомной группы. Затѣмъ, такъ какъ *марганецъ* показываетъ большое химическое сходство съ желѣзомъ, то даютъ ему также четырехатомность, не смотря на то что у него неизвѣстно летучихъ соединений. Равнымъ образомъ распространили эту четырехатомность и на *хромъ, никкель и кобальтъ*. Относительно *хрома* говорить еще въ пользу этого предположенія и газовая молекула хлорокиси хрома $Cr_2O_2Cl_2$.

Такъ какъ *индій* и *галлій* обнаруживаютъ сходство съ аллюминіемъ по образованію соотвѣствующихъ аллюминіевыхъ квасцовъ, и такъ какъ *бериллій, дидимъ, лантанъ и церій* даютъ такія-же полуторноокисныя соединенія какъ Al_2O_3 , то причисляютъ всѣ эти металлы все равно какъ аллюминій къ четырехатомнымъ. Пошли даже дальше, и дали пттрію и эрбію, проявляющимъ нѣкоторое химическое сходство съ церіемъ, лантаномъ и дидимомъ, такіе атомные вѣса, что ихъ окисп являются какъ полуторноокиси и атомы вслѣдствіе этого четырехатомными. Такимъ же точно образомъ для *торія* выбрали такой атомный вѣсъ, что его хлороплативать $ThCl_4$, $PtCl_4$, $12H_2O$ соотвѣтствуетъ такому же соединенію олова (см. стр. 30), а поэтому атомъ его принимаютъ за четырехатомный. Для платиновыхъ металловъ *платины, палладія, иридія, осмія и рутенія* атомный вѣсъ получается изъ теплоемкости, а для осмія еще бромъ того изъ одного парообразнаго соединенія, и самыя простыя молекулярныя формулы соотвѣтствуютъ принятой атомности.

Уранъ образуетъ летучее безъ разложенія четырехлористое соединеніе, плотность пара котораго однако еще не опредѣлена, между тѣмъ какъ пятихлористый легко распадается на четырехлористый и свободный хлоръ.

Пятиатомные элементы.

Ниобій	$Nb = 94$
Танталъ	$Ta = 182$
Молибденъ	$Mo = 96$

Шестиатомные элементы.

Вольфрамъ	$W = 184$
---------------------	-----------

Такимъ образомъ для многихъ менѣе извѣстныхъ и менѣе изслѣдованныхъ въ своихъ соединеніяхъ элементовъ атомность измѣняется, въ виду недостатка болѣе вѣрныхъ основаній, по сходственнымъ или соотвѣтствующимъ химическимъ отношеніямъ въ другимъ элементамъ, атомность которыхъ прочно установлена. Въ данныхъ случаяхъ мы должны смотрѣть на опредѣленіе атомности только какъ на предварительное, имѣющее за собой при данныхъ отношеніяхъ нѣкоторую вѣроятность, до тѣхъ поръ пока представленіе о болѣе разнообразныхъ и въ особенности летучихъ соединеніяхъ не придастъ прочнаго основанія.

14. Мнимое измѣненіе атомности; нерѣзкая граница между атомными соединеніями и молекулярными.

Пока подъ атомностью какого-нибудь элемента понимаютъ способность его атома связывать или замѣщать въ соединеніяхъ извѣстное число одноатомныхъ атомовъ, то въ этой способности или въ этой атомности ничто не измѣняется, хотя бы и существовали такія условія, при которыхъ атомъ не въ состояніи насыщать всѣ свои единицы средства. Когда въ болотномъ газѣ CH_4 или въ углекисломъ газѣ CO_2 четыре единицы средства углерода связаны съ 4 единицами средства 4 водородныхъ атомовъ или съ 2 единицами 2 двуатомныхъ кислородныхъ атомовъ, то этой способности углероднаго атома нейтрализовать 4 единицы средства другихъ элементовъ отнюдь не противорѣчитъ существованіе окиси углерода CO , въ которой 4 единицамъ средства углерода противостоятъ только двѣ единицы средства кислорода. При взаимодействіи съ хлоромъ или кислородомъ при надлежащихъ отношеніяхъ, такая молекула окиси углерода присоединяетъ еще къ себѣ 2 атома хлора для образованія хлорокиси углерода $COCl_2$ и 1 атомъ кислорода для образованія углекислаго газа CO_2 , и тогда 4 единицы средства углероднаго атома уже совершенно насыщаются. Исходя изъ такого понятія, обозначаютъ окись какъ ненасыщенное соединеніе, въ которомъ способность углерода — нейтрализовать 4 единицы средства — еще не исчерпана, но остаются еще свободныя 2 единицы средства. А потому атомность

углерода остается постоянной, хотя она можетъ при извѣстныхъ условіяхъ только отчасти насыщаться, но никогда не можетъ уменьшаться или уничтожаться. Окись азота NO , соединеніе трехатомнаго азота съ двуатомнымъ кислородъ имѣеть еще $3 - 2 = 1$ единицу сродства, которая нейтрализуется въ хлористомъ нитрозилѣ $ClNO$ одноатомнымъ хлорнымъ атомомъ. Ртуть, атомъ которой Hg представляетъ вмѣстѣ съ тѣмъ и молекулу, имѣеть въ свободномъ состояніи 2 ненасыщенные единицы сродства; она обладаетъ способностью связывать 2 единицы сродства другихъ элементовъ; тѣмъ не менѣе атомность ея, хотя бы и не нейтрализовалась другими единицами сродства, $= 2$, а не $= 0$, т. е. она величина постоянная.

Слѣдовательно, по вышеозначеннымъ понятіямъ атомность или эквивалентность какого-нибудь элемента есть при всѣхъ условіяхъ величина постоянная; способность элементарныхъ атомовъ къ насыщенію есть такое же неизмѣняемое свойство, какъ и относительный вѣсъ ихъ и какъ до сихъ поръ не представляется необходимости отступать отъ того понятія, что элементарные атомы суть единственные неизмѣняемыя величины въ химіи.

Это воззрѣніе въ сущности не противорѣчащее вышеизложеннымъ разсмотрѣніямъ, но представляющее собой только прямую противоположность съ ними въ способѣ выраженія, основывается на различномъ распредѣленіи атомности. Если подъ атомностью какого-нибудь элемента понимать не способность его къ соединенію или насыщенію, а только способность къ замѣщеніямъ или взаимодѣйствіямъ, т. е. эквивалентность его въ различныхъ соединеніяхъ, то тогда она можетъ быть для одного и того же элемента величиной переменнѣй. Согласно этому опредѣленію углеродъ является въ болотномъ газѣ CH_4 и въ углекисломъ газѣ CO_2 четырехатомнымъ въ окиси же углерода CO двуатомнымъ, такъ какъ здѣсь онъ функціонируетъ, какъ 2 атома водорода въ водѣ H_2O и какъ-бы замѣщаетъ послѣднихъ. Такимъ же образомъ азотъ въ окиси азота NO двуатоменъ, въ хлористомъ нитрозилѣ же $ClNO$ трехатоменъ. По этому воззрѣнію, слѣдовательно, атомность понимается не какъ абсолютная способность къ связыванію, но какъ выраженіе отношенія въ соединеніяхъ, которое при различныхъ условіяхъ можетъ быть различно.

Исходя изъ точки зрѣнія переменной атомности, мы должны допустить, что во взаимномъ расположеніи элементарныхъ атомовъ

въ сложныхъ соединеніяхъ существуетъ скорѣе произволь, такъ какъ для атомовъ элементовъ, входящихъ въ соединеніе, остается свободный выборъ между многими атомностями. Этотъ просторъ для произвольныхъ предположеній тѣмъ болѣе еще расширяется, что химики, придерживающіеся перемѣнной атомности, опираются для опредѣленія различной суммы атомности на такія соединенія, которыя вообще не извѣстны въ газообразномъ состояніи, или остаются постоянными въ ограниченныхъ массахъ и въ узкихъ предѣлахъ температуры; между тѣмъ какъ напротивъ опредѣленіе постоянной атомности или абсолютной способности къ связыванію стремятся основывать на постоянныхъ газообразныхъ соединеніяхъ. Между приверженцами постоянной атомности и перемѣнной существуетъ еще одно различіе во взглядахъ относительно установки границы между двумя главными группами химическихъ соединеній, которыя химія принуждена отличать, — между атомными соединеніями и молекулярными соединеніями.

Атомныя соединенія суть такія химическія соединенія, въ которыхъ элементарные атомы удерживаются черезъ взаимное насыщеніе принадлежащихъ имъ единицъ химическаго средства или химической связи. Хлористый водородъ HCl есть атомное соединеніе, такъ какъ единица средства водороднаго атома нейтрализуется единицей средства хлорнаго атома и наоборотъ; вода H_2O есть атомное соединеніе такъ какъ 2 единицы средства кислороднаго атома связаны съ 2 ед. сред. двухъ водородныхъ атомовъ; болотный газъ CH_4 есть атомное соединеніе, такъ какъ 4 ед. средства углероднаго атома насыщены 4 водородными атомами; окись углерода CO есть также атомное соединеніе, такъ какъ 2 изъ всѣхъ единицъ средства углерода связаны съ 2 ед. сред. кислорода. Притомъ послѣднее соединеніе съ точки зрѣнія постоянной атомности есть ненасыщенное соединеніе. т. е. углеродный атомъ имѣетъ еще 2 мѣста, по которымъ онъ можетъ расположить или 2 одноатомныхъ атома, какъ въ хлорокиси углерода $COCl_2$, или 1 двуатомный атомъ, какъ въ углекислотѣ. Съ точки зрѣнія же перемѣнной атомности превращается двуатомный углеродъ насыщеннаго соединенія C_2O при припятіи Cl_2 или O въ четырехатомный углеродъ.

Въ молекулярномъ соединеніи молекулы суть ближайшія составныя части которыя удерживаютъ другъ друга не посредствомъ взаимной связи единицъ средства элементарныхъ атомовъ, содер-

жащихся въ нихъ, но посредствомъ, взаимнаго общаго притяженія которое отдѣльныя молекулы оказываютъ другъ на друга, гдѣ подъ общимъ притяженіемъ какой-нибудь молекулы должно понимать равнодѣйствующее пзъ частныхъ притяженій, которыя оказываютъ другъ на друга отдѣльные атомы, составляющіе молекулу. Къ молекулярнымъ соединеніямъ причисляютъ напр. соединенія, содержащія кристаллизаціонную воду. Изъ такихъ напр. гидратъ хлористаго барія $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ представляетъ соединенія одной молекулы хлористаго барія $BaCl_2$, которая не имѣетъ уже никакихъ свободныхъ единицъ сродства атомовъ, составляющихъ ее, съ 2 молекулами воды также безъ свободныхъ единицъ сродства. Далѣе, въ кристаллахъ тѣхъ объединено большее число химическихъ молекулъ въ одну, тѣсно заключенную въ себѣ, молекулярную группу, т. е. въ кристаллическую молекулу; такимъ кристаллическимъ молекуламъ образуютъ уже ближайшія составныя части кристаллическихъ тѣлъ. Вообще молекулы всѣхъ твердыхъ тѣлъ должны быть разсматриваемы какъ молекулярныя соединенія, т. е. какъ соединенія однородныхъ химическихъ основныхъ молекулъ, которыя наконецъ являются очень часто въ газообразномъ состояніи какъ весьма малыя молекулы.

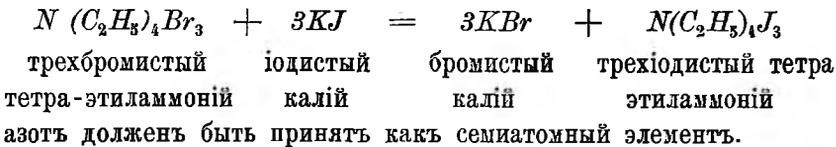
Допущеніе молекулярныхъ соединеній является такимъ образомъ какъ нѣчто необходимое. Между тѣмъ какъ едва-ли найдутся химикъ, которые бы уклонялись отъ того, чтобы считать соединенія, содержащія кристаллизаціонную воду, за молекулярныя соединенія воды съ другими тѣлами, или которые бы по крайней мѣрѣ оставили это единственное ходячее объясненіе, для того чтобы удержать исключительное представленіе о нихъ, какъ объ атомныхъ соединеніяхъ; относительно другихъ соединеній является меньше согласій. Такъ напр. послѣдователи ученія о постоянной атомности приписываютъ іодному атому только одну единицу сродства, потому что не существуетъ ни одного газообразнаго соединенія іода, въ которомъ послѣдній связалъ бы или замѣстилъ бы болѣе одного одноатомнаго атома. И поэтому нелетучее соединеніе JCl_3 они понимаютъ какъ молекулярное соединеніе изъ іодистаго хлора JCl и хлора Cl_2 , т. е. какъ JCl, Cl_2 . Послѣдователи же ученія о переменнѣй атомности напротивъ не сомнѣваются въ томъ, что треххлористый іодъ есть атомное соединеніе, въ которомъ только одноатомный іодъ функціонируетъ какъ трехатомный

атомъ, хотя ни самъ, JCl_3 , на какое либо другое соотвѣтствующее соединеніе не существуютъ въ газообразномъ состояніи.

Къ сожалѣнію нѣтъ надежнаго признака, по которому можно было бы отличать атомныя соединенія отъ молекулярныхъ. Старались найти таковой въ неспособности молекулярныхъ соединеній претерпѣвать двойныя разложенія, и думали вслѣдствіе этого, что всѣ химическія соединенія, которыя способны къ двойному разложенію, должны быть разсматриваемы какъ атомныя соединенія. Этимъ старались доказать пятиатомность азота, который въ своихъ постоянныхъ газообразныхъ соединеніяхъ связываетъ только три одноатомныхъ атома, и другихъ элементовъ, обозначенныхъ выше какъ трехатомные. При этомъ опирались напр. на слѣдующія двойныя разложенія:

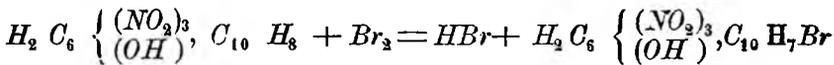


Но тогда по слѣдующему двойному разложенію:



Тѣ послѣдователи ученія о постоянной атомности, которые не могутъ на это рѣшиться, этимъ самымъ отказываются отъ той мысли, что будто претерпѣвать двойное разложеніе есть исключительная способность атомныхъ соединеній.

Къ этому можно прибавить еще то, что даже такія соединенія, которыя едва-ли какими-либо химиками разсматриваются какъ атомныя соединенія, также оказываются способными къ двойному разложенію, какъ это показываетъ слѣдующее уравненіе двойнаго разложенія:



пикриновокислый наф- бромъ бромистый пикриновокислый моноб-
талинъ водородъ ромнафталинъ.

Здѣсь пикриновокислый монобромнафталинъ образуется также прямымъ присоединеніемъ при нагрѣваніи пикриновой кислоты

къ монобромнафталину, все равно какъ пикриновокислый нафталинъ образуется отъ соединенія обѣихъ ближайшихъ составныхъ частей.

Отсюда выводимъ, что *способность или неспособность перетсрпывать двойныя разложенія не представляетъ надежнаго признака для отличія атомныхъ соединеній отъ молекулярныхъ.*

Другой признакъ для отличія этихъ 2 соединеній думали найти въ *нелетучести молекулярныхъ соединеній.* Но существованіе молекулярныхъ соединеній въ газообразномъ состояніи является не только возможнымъ на основаніи ученія о различныхъ состояніяхъ тѣлъ и о разложеніи отъ тепла, образующагося по механической теоріи тепла, но даже въ отдѣльныхъ случаяхъ доказано въ дѣйствительности, какъ напр. существованіе уксусной кислоты въ парообразномъ состояніи.

Что касается до перваго пункта, а именно до теоретической возможности существованія молекулярныхъ соединеній въ газообразномъ состояніи, то, по ученію о разложеніи данныхъ соединеній, изложенному въ главахъ 32, 33, 34, молекулярное соединеніе обнаруживаетъ тогда постоянство, когда при данной температурѣ живая сила движенія отдѣльныхъ молекулъ еще не такъ велика, чтобы быть въ состояніи преодолѣть притяженіе, существующее между отдѣльными молекулами. Но если же при такой температурѣ взаимное притяженіе молекулъ, составляющихъ соединеніе, будучи меньше притяженія между отдѣльными молекулами, уже настолько преодолѣвается, что не въ состояніи объединять ихъ въ большія группы жидкаго или твердаго вида, то тогда неразложимое молекулярное соединеніе является въ газообразной формѣ. Но эти газообразныя молекулярныя соединенія характеризуются малымъ постоянствомъ и легкимъ распаденіемъ при увеличивающейся температурѣ на отдѣльныя молекулы.

Послѣ того какъ теоретически доказали возможность существованія молекулярныхъ соединеній въ газообразномъ состояніи и въ особенности послѣ того какъ на дѣлѣ узнали о существованіи въ газообразномъ состояніи такихъ сложныхъ молекулъ, какъ уксусной кислоты ¹⁾, можно смѣло подтвердить заключеніе, что мету-

¹⁾ Объ этомъ говорится въ моемъ сочиненіи allgem. u. physikal. chemie стр. 232 ff.

честь или нелетучесть также не представляют хорошаго признака для отличія атомныхъ соединеній отъ молекулярныхъ.

А потому принуждены всѣ безъ исключенія газообразныя соединенія въ особенности такія, которыя въ газообразномъ состояннн обваруживаютъ малое постоянство, различать не иначе какъ по атомности.

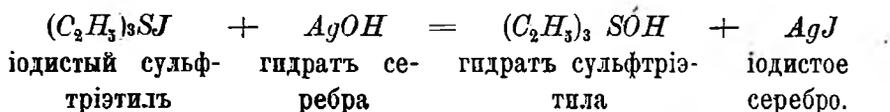
Азотъ мы называемъ трехатомнымъ, такъ какъ его постоянныя газообразныя соединенія аммиакъ NH_3 и триметиламинъ $N(CH_3)_3$ и др. подтверждаютъ это предположеніе. Такъ какъ немного выше температуры, превращающей хлористый аммоній въ газъ, вмѣстѣ съ продуктами разложенія NH_3 и HCl находятся еще неразложенныя молекулы хлористаго аммонія, которыя при увеличеніи температуры распадаются еще на NH_3 и HCl , то поэтому мы рассматриваемъ эти газообразныя молекулы, какъ молекулярное соединеніе аммиака NH_3 съ хлористымъ водородомъ, т. е. NH_3 , HCl .

Такимъ же образомъ принимаютъ фосфоръ за трехатомный, принимая во вниманіе соединенія, извѣстныя въ газообразномъ состояннн, PH_3 , PCl_3 , $PH_2(CH_3)$. Существующій же въ газообразномъ состояннн при низкой температурѣ пятихлористый фосфоръ рассматривается какъ молекулярное соединеніе PCl_3 съ Cl_2 , т. е. PCl_3 , Cl_2 , которое при увеличеніи температуры распадается на обѣ ближайшія составныя части PCl_3 и Cl_2 . Существованіе пятифтористаго фосфора также не даетъ никакого основанія отступать отъ трехатомности фосфора. Если мы допустимъ пятиатомность фосфора и другихъ элементовъ вышеобозначенной трехатомной группы, то мы должны также допустить, что эти пять единицъ связи между собой неравнозначущи, т. е. въ пятихлористомъ фосфорѣ PCl_5 напр. три первыхъ атома хлора крѣпче связаны, нежели четвертый и пятый, которые при нагрѣваннн легко отдѣляются.

Соединенія, извѣстныя только въ твердомъ или жидкомъ, но не въ газообразномъ состоянннхъ, не имѣютъ никакого значенія для опредѣленія атомности, потому что до сихъ поръ еще не удалось прочно установить молекулярную величину тѣхъ въ жидкомъ и твердомъ состоянннхъ. Сравненіе свойствъ химическихъ соединеній въ жидкомъ и твердомъ состоянннхъ съ подобными же въ газообразномъ состояннн приводитъ къ заключенію, что моле-

кула жидкости или еще больше твердаго тѣла состоитъ изъ большаго числа газообразныхъ, существующихъ сами по себѣ, весьма малыхъ молекулъ, такъ что мы въ жидкихъ и твердыхъ формахъ имѣемъ предъ собой молекулярное соединеніе изъ однородныхъ между собой молекулъ. (ср. стр. 37).

Многими изслѣдованіями была доказана шаткость того предположенія, что атомность, выведенная изъ газообразныхъ соединеній, будучи перенесена на нелетучія соединенія, должна измѣняться. Такъ напр. сѣру по газообразному соединенію сѣроводорода H_2S считаютъ двуатомной. Сѣрѣ приписали также четырехатомность на томъ основаніи, что соединеніе, соответствующее сѣроводороду, сульфдіэтилъ $S(C_2H_5)_2$ можетъ соединяться съ іодистымъ этиломъ C_2H_5J для образованія кристаллическаго соединенія іодистаго сульфтріэтила $(C_2H_5)_3SJ$, которое съ своей стороны посредствомъ двойнаго разложенія переходитъ въ гидратъ сульфтріэтила:



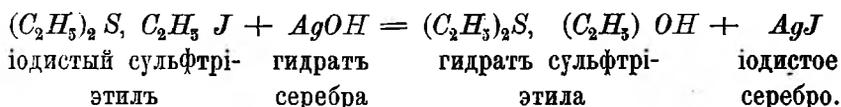
Но, уже не говоря о томъ, что двойное разложеніе не можетъ служить характеристическомъ признакомъ атомныхъ соединеній (см. стр. 66), было доказано новыми изслѣдованіями ¹⁾, что отъ дѣйствія іодистаго метила CH_3J на сульфдіэтилъ $(C_2H_5)_2S$ получается іодистое сульфосоединеніе $(CH_3)(C_2H_5)_2SJ$ совершенно отличное отъ того же іодистаго сульфосоединенія, получающагося отъ дѣйствія іодистаго этила $(C_2H_5)J$ на сульфметилэтилъ $(C_2H_5)(CH_3)S$. Это различіе въ соединеніяхъ при атомистическомъ ученіи могло бы быть объяснено только тѣмъ предположеніемъ, что четыре единицы сродства атома сѣры неравнозначущи. Но этому предположенію противорѣчили бы многія изслѣдованія, произведенныя надъ бесчисленными и разнообразными углеродистыми соединеніями, гдѣ положительно доказана равнозначность всѣхъ единицъ сродства углерода. Напротивъ же, различіе въ обобщъ сульфосоединеніяхъ объясняется хорошо тогда, если примемъ сѣру за двуатомный элементъ и если на іодистое сульфосоединеніе бу-

¹⁾ Fr. Krvgger, J. pr. Chemie 1876 (2) 14, 193.

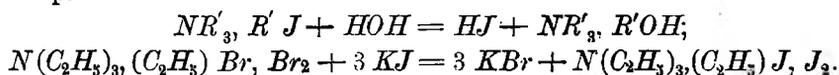
демъ смотрѣть какъ на молекулярное соединеніе изъ іодистаго и изъ сульфосоединенія. Сообразно этому мы имѣемъ для іодистаго сульфтриэтила, получающагося изъ сульфдіэтила $(C_2H_5)_2S$ и іодистаго этила, формулу $(C_2H_5)_2S, (C_2H_5)J$; для сульфосоединенія, получающагося изъ сульфдіэтила $(C_2H_5)_2S$ и іодистаго метила $(CH_3)J$, формулу $(C_2H_5)_2S, (CH_3)J$; а для сульфосоединенія, получающагося изъ сульфметилэтила $(CH_3)(C_2H_5)S$ и іодистаго этила $(C_2H_5)J$, формулу $(CH_3)(C_2H_5)S, (C_2H_5)J$.

Различіе въ формулахъ $(C_2H_5)_2S, CH_3J$ и $(CH_3)(C_2H_5)S, (C_2H_5)J$ уже объясняетъ и говоритъ намъ, что соединеніе, содержащее какъ ближайшія составныя части сульфдіэтиль и іодистый метиль, должно отличаться отъ соединенія заключающаго въ себѣ какъ ближайшія составныя части сульфметилэтиль и іодистый этиль.

Сообразно этому можно представить переходъ іодистаго сульфосоединенія въ гидратъ сульфосоединенія, напр. для іодистаго сульфтриэтила посредствомъ слѣдующаго уравненія:



Эти двойныя разложенія соотвѣтствуютъ вышеуказаннымъ двойнымъ разложеніямъ для соединеній азота, которыя при трехатомности азота рассматривались какъ молекулярныя соединенія, какъ напр.



15. Отдѣльные элементы относительно атомнаго вѣса и атомности.

Нижеслѣдующій обзоръ даетъ для cadaго элемента круглыя числа атомнаго вѣса (обыкновеннымъ образомъ по отношенію къ $O = 16$), атомную теплоемкость Ac (при косвенномъ опредѣленіи въ скобкахъ), молекулярную формулу болѣе простаго газообразнаго соединенія и атомность.

Но тутъ слѣдуетъ напомнить, что принимая водородъ = 1, мы этимъ поступаемъ весьма правильно, выразивъ газовую молекулу

хлористаго водорода через HCl ($Cl = 35,5$), а полученные остальные молекулярныя формулы на основаніи плотности газа и теплоемкости ртутныхъ паровъ, соответствующей одноатомной молекуль Hg , черезъ (H_2 , Cl_2 , O_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , Hg , P_4 и т. д.)

1) Водородъ

$$H = 1; Ac = (2,3); HCl, HBr, HJ; H_2; W = 1$$

2) Хлоръ

$$Cl = 35,5; Ac = 6,2; HCl, HCl; Cl_2; W = 1$$

3) Бромъ

$$Br = 80; Ac = 6,7; BrCH_3; Br_2; W = 1$$

4) Иодъ

$$J = 127; Ac = 6,9; HJ, JCH_3; J_2; W = 1$$

5) Таллій

$$Tl = 204; Ac = 6,8; TlCl; W = 1$$

6) Фторъ

$$Fl = 19; Ac = (5); BoFl_3 \text{ соответственно } BoCl_3 \text{ и } BoBr_3;$$

$$SiFl_4 \text{ соответственно } SiCl_4 \text{ и } SiJ_4; W = 1$$

7) Серебро

$$Ag = 108; Ac = 6,1; W = 1$$

8) Калий

$$K = 39; Ac = 6,5; W = 1$$

9) Натрій

$$Li = 7; Ac = 6,6; W = 1$$

11) Цезій

$$Cs = 133; W = 1$$

12) Рубидій

$$Rb = 104; Ac = (6,5); W = 1$$

13) Кислородъ

$$O = 16; Ac = (4); OH_2; O_2; W = 2$$

14) Сѣра

$$S = 32; Ac = 5,5; SH_2; SO_2; SO_3; S_2; W = 2$$

15) Селень

$Se = 79,4$; $Ac = 6,0$; SeO_2 ; Se ; $W = 2$

16) Теллуръ

$Te = 128$; $Ac = 6,1$; Te_2 ; $W = 2$

17) Ртуть

$Hg = 200$; $Ac = 6,4$; $HgCl_2$, $HgBr_2$; HgJ_2 , $Hg(CH_3)_2$, $Hg(C_2H_5)_2$;
 Hg ; $W = 2$

18) Цинкъ

$Zn = 65$; $Ac = 6,1$; $Zn(CH_3)_2$; $Zn(C_2H_5)_2$; $W = 2$

19) Кадмій

$Cd = 112$; $Ac = 5,2$; Cd ; $W = 2$

20) Мѣдь

$Cu = 63,4$; $Ac = 6,0$; $W = 2$

21) Магній

$Mg = 24$; $Ac = 5,8$; $W = 2$

22) Кальцій

$Ca = 40$; $Ac = 6,8$; $W = 2$

23) Стронцій

$Sr = 87,6$; $Sr = (6,7)$; $W = 2$

24) Барій

$Ba = 137$; $Ac = (6,5)$; $W = 2$

25) Азотъ

$N = 14$; $Ac = (5)$; NH_3 , $NH_2(CH_3)$; N_2 ; $W = 3$

26) Фосфоръ

$P = 31$; $Ac = 5,7$; PH_3 , PCl_3 , $PH_2(CH_3)$; P_4 ; $W = 3$

27) Мышьягъ

$As = 75$; $Ac = 6,1$; AsH_3 , $AsCl_3$, AsJ_3 , $As(C_2H_5)_3$; As_4 ; $W = 3$

28) Сурьма

$Sb = 120$; $Ac = 6,1$; $SbCl_3$, $Sb(C_2H_5)_3$; $W = 3$

29) Висмутъ

$Bi = 210$; $Ac = 6,3$; $BiCl_3$; $W = 3$

30) Боръ

$Bo = 11$; $Ac = 5,5$; $BoCl_3$, $BoBr_3$, $Bo(CH_3)_3$, $Bo(C_2H_5)_3$, $Bo(OC_2H_5)_3$,
 $Bo(OC_2H_5)_3$, $W = 3$

31) Ивдій

$Jn = 113,4$; $Ac = 6,5$; $W = 4$

32) Золото

$Au = 197$; $Ac = 6,1$; $W = 3$

33) Углеродъ

$C = 12$; $Ac = 5,5$; CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CCl_4 ; $W = 4$

34) Кремній

$Si = 28$; $Ac = 5,8$; $SiCl_4$, SiJ_4 , $Si(C_2H_5)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$; $W = 4$

35) Цирконій

$Zr = 89,6$; $Ac = 6,0$; $ZrCl_4$; $W = 4$

36) Титанъ

$Ti = 50$; $Ac = (6,4)$; $TiCl_3$; $W = 4$

37) Олово

$Sn = 118$; $Ac = 6,4$; $SnCl_4$, $Sn(C_2H_5)_4$, $Sn(CH_3)_3J$, $Sn(C_2H_5)_3Cl$
 $Sn(C_2H_5)_3Br$, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, $Sn(C_2H_5)_2Br_2$, $Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$; $W = 4$

38) Торій

$Th = 231$; $W = 4$

39) Свинець

$Pb = 207$; $Ac = 6,4$; $PbCl_2$, $Pb(CH_3)_4$; $W = 4$

40) Ванадій

$V = 51,3$; $VOCl_3$, VCl_4 ; $W = 4$ (?)

41) Жельзо

$Fe = 56$; $Ac = 6,2$; Fe_2Cl_6 соотвѣтственно Cr_2Cl_6 и Si_2Cl_6 ; $W = 4$

42) Марганецъ

$Mn = 55$; $Ac = 6,7$; $W = 4$

43) Хромъ

$Cr = 52,4$; $Ac = (6,4)$; $Cr_2O_2Cl_2$; $W = 4$

44) Никель

$$Ni = 58,8; Ac = 6,4; W = 4$$

45) Кобальтъ

$$Co = 58,8; Ac = 6,3; W = 4$$

46) Аллюминій

$$Al = 27,4; Ac = 5,7; Al_2Cl_6 \text{ соотвѣтственно } Cr_2Cl_6 \text{ и } Si_2Cl_6, \\ \text{дальше } Al_2Br_6, Al_2J_6; W = 4$$

47) Галлій

$$Ga = 70; Ac = 5,5; W = 4$$

48) Дидимъ

$$D = 145; Ac = 6,60; W = 4$$

49) Лантанъ

$$La = 139; Ac = 6,2; W = 4$$

50) Церій

$$Ce = 138; Ac = 6,2; W = 4$$

51) Иттрій

$$Y = 91; W = 4$$

52) Ербій

$$Er = 170; W = 4$$

53) Бериллій

$$Be = 13,8; c = 0,408 \text{ (по Нильсону и Петтерсону), } Ac = 5,63; \\ W = 4; \text{ (или } Be = 9,2; C = 0,669 \text{ (по Рейнольдѣ), } Ac = 5,9; W = 2)$$

54) Палладій

$$Pd = 106; Ac = 6,3; W = 4$$

55) Рутеній

$$Ru = 104; Ac = 6,4; W = 4$$

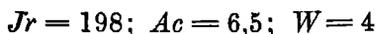
56) Родій

$$Rh = 104; Ac = 6,0; W = 4$$

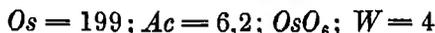
57) Платина

$$Pt = 197,4; Ac = 6,6; W = 4$$

58) Иридій



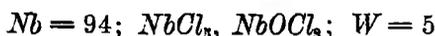
59) Осмій



60) Уранъ



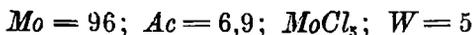
61) Ниобій



62) Танталъ



63) Молибденъ



64) Вольфрамъ



16. Структурныя формулы.

Въ настоящее время химія не ограничивается установкой однѣхъ только атомистическихъ или молекулярныхъ формулъ отдѣльныхъ химическихъ соединений, но она старается также, на основаніи средства и свойствъ элементарныхъ атомовъ, способовъ образованія и химическихъ обмѣнныхъ разложеній, находить и *строеніе* (*конституцію*) соединений, т. е. распредѣленіе элементарныхъ атомовъ въ молекулы какаго-нибудь соединения. Структурными формулами называются такія, въ которыхъ обозначается, какимъ образомъ атомы, составляющіе молекулу, представляются намъ связанными сообразно ихъ средству. Для такихъ формулъ нужны кромѣ атомныхъ знаковъ еще знаки, обозначающіе связь. Какъ таковые употребляются черточки между знаками атомовъ, связанныхъ черезъ взаимное насыщеніе единицъ средства. Структурная формула $H - Cl$ выражаетъ, что въ хлороводородной молекулы односродственный атомъ водорода и односродственный атомъ хлора соединены черезъ взаимную связь обѣихъ единицъ средства. Струк-

турная формула $H-O-H$ выражаетъ, что въ молекулѣ воды оба односродственные атома водорода цѣпобразно связаны съ двусродственнымъ кислороднымъ атомомъ. Структурная формула углекислаго газа $O=C=O$ показываетъ двойную связь каждаго изъ обоихъ двусродственныхъ кислородныхъ атомовъ съ четырехсродственнымъ атомомъ углерода. Структурная формула водорода $H-H$ обозначаетъ простую, такая же формула кислорода $O=O$ — двойную, азота $N\equiv N$ — тройную взаимную связь однородныхъ атомовъ. Когда хотятъ обозначить свободныя единицы сродства, или связи, то ставятъ около атомнаго знака этого элемента черточку, которая уже не соединяется съ другимъ атомнымъ знакомъ. Структурная формула окиси азота — $N=O$ показываетъ, что изъ трехъ единицъ сродства атома азота двѣ насыщены посредствомъ двойной связи съ двусродственнымъ кислороднымъ атомомъ, а третья единица сродства остается свободной. Структурная формула окиси углерода $=C=O$ выражаетъ двойную связь кислорода и остающіяся ненасыщенными двѣ единицы сродства углерода, простѣйшія структурныя формулы $N=O$ и $C=O$ показываютъ поэтому, что азотъ трехатоменъ, а углеродъ четырехатоменъ. Структура химическихъ соединеній часто обозначается употребленіемъ скобки. Такъ напр, для сѣроводорода или для сѣрнистаго метила-этила употребителенъ также слѣдующій способъ писанія $S \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$ или $S \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$, который показываетъ, что атомъ сѣры связываетъ оба водородныхъ атома, или обѣ атомныя группы метила и этила.

Чѣмъ меньше число атомовъ, образующихъ молекулу, и чѣмъ меньше атомность ихъ, тѣмъ легче изслѣдовать связь, существующую между атомами, т. е. строеніе соединенія и тѣмъ легче установить структурную формулу, такъ какъ число комбинацій, въ которыхъ атомы въ данномъ случаѣ могутъ быть соединены, весьма мало.

Въ соединеніяхъ односродственныхъ элементовъ между собой можно исеать только связь единицы сродства одного атома съ единицей другаго. Одноатомные элементы могутъ образовать только двухатомныя молекулы, т. е. состояція только изъ двухъ атомовъ, какъ это показываютъ слѣдующія газообразныя уже хорошо извѣстныя соединенія: хлористый водородъ HCl , бромистый водородъ

HV, іодистый водородъ *HJ*, хлористый таллій *TlCl*, водородъ *H₂*, хлоръ *Cl₂*, бромъ *Br₂*, іодъ *J₂*. Сообразно этому всѣ атомныя соединенія односродственныхъ элементовъ имѣютъ общую формулу *R' — R'*, или, если положимъ въ основаніи специальный методъ сравненія, всѣ атомныя соединенія односродственныхъ элементовъ соотвѣтствуютъ строенію водорода *H — H* или хлористаго водорода *H — Cl*, они соединены поэтому по типу водорода или хлористаго водорода. Это строеніе распространяютъ также и на не изслѣдованныя еще въ газообразномъ состояніи соединенія элементовъ, разсматриваемыхъ какъ одноатомныя, какъ напр. на хлористый калий *KCl*, бромистый натрій *NaBr*, іодистое серебро *AgJ* и т. д. Соединенія, содержащія нѣсколько односродственныхъ атомовъ, какъ *JCl₃*, разсматриваются какъ соединенія молекулъ *JCl* и *Cl₂* (см. стр. 64). Въ пользу такого взгляда говоритъ несуществованіе этого соединенія въ газообразномъ состояніи и легкая разлагаемость на составныя молекулы *JCl* и *Cl₂*. Соединенія двусродственныхъ атомовъ требуютъ уже нѣкотораго разнообразія. Двусродственный атомъ прежде всего можетъ соединиться съ двумя односродственными атомами: вода *H — O — H*, сѣроводородъ *H — S — H*, двухлористая ртуть *Cl — Hg — Cl*, двубромистая ртуть *Br — Hg — Br*, двуіодистая ртуть *J — Hg — J*. Всѣ эти летучія соединенія соотвѣтствуютъ типу *R^I — R^{II} — R^I*, или, если положимъ въ основаніи специальный методъ сравненія, типу воды *H — O — H*.

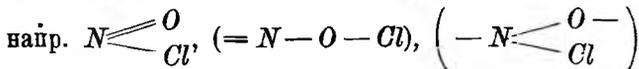
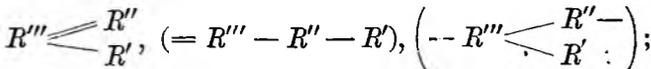
Вмѣсто двухъ односродственныхъ атомовъ можетъ войти въ соединеніе съ двусродственнымъ атомомъ другой двусродственный атомъ, какъ въ молекулахъ элементовъ кислорода, сѣры, селена и теллура, въ которыхъ мы должны представить себѣ сообразно знакомымъ уже плотностямъ газа два атома, соединенные между собой двойной связью: *O = O*, *S = S*, *Se = Se*, *Te = Te*. Хотя на двухатомныя молекулы этихъ элементовъ можно было бы смотрѣть такъ же какъ на насыщенные соединенія, въ которыхъ оба двусродственные атома взаимно насыщаются только одной единицей сродства, т. е. только простой связью соединяются, и что отъ каждаго атома остается еще свободная единица сродства: *— O — O —*, *— S — S —* и т. д.; но такому возрѣнію противорѣчатъ факты: легкая способность къ соединеніямъ, характеризующая атомныя группы строенія *— R^{II} — R^{II} —*, съ двумя односродственными атомами для образованія соединенія формы

$R^I - R^{II} - R^I - R^I$ совершенно отсутствует у кислорода, сѣры и т. п. тѣль. Относительно кислорода противорѣчить высказанному воззрѣнію еще тотъ фактъ, что обыкновенный кислородъ дѣйствуетъ менѣе окисляющимъ образомъ, чѣмъ озонъ, и что послѣдній отчасти переходитъ въ кислородъ или отдаетъ таковой при извѣстномъ окисленіи; если бы теперь допустить, что структурная формула кислорода — $O - O$ —, то пришлось бы допустить, что въ кислородѣ связь болѣе слабая, чѣмъ въ озонѣ, что немислимо. На этомъ основаніи принимаютъ вообще, что въ молекулахъ, состоящихъ изъ двухъ двусродственныхъ атомовъ, послѣдніе соединены между собой двойной связью, такъ что не остается ни одного свободнаго сродства, и представляютъ такимъ образомъ вполне насыщенное соединеніе.

Для соединеній трехатомнаго атома съ тремя одноатомными, мыслимъ только одинъ способъ, который выражается черезъ струк-

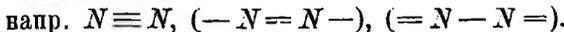
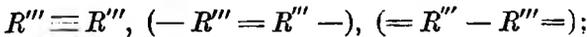
турную формулу $R''' \begin{matrix} \diagup R' \\ \diagdown R' \\ \diagdown R' \end{matrix}$, напр. амміакъ $N \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \\ \diagdown H \end{matrix}$.

При соединеніи одного трехатомнаго съ однимъ двухатомнымъ и съ однимъ одноатомнымъ атомомъ мыслимы тѣ способы соединенія, которые означены въ слѣдующихъ структурныхъ формулахъ, изъ которыхъ не приняты по вышеизложеннымъ причинамъ заключены въ скобки:



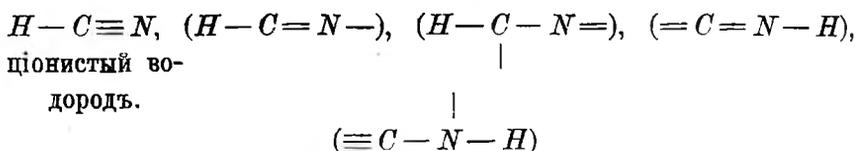
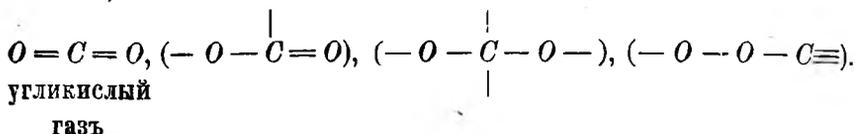
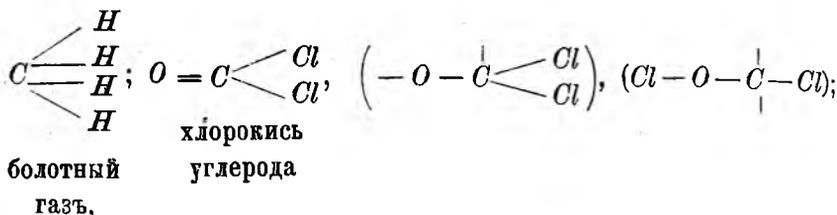
хлористый нитрозиль.

Для соединенія двухъ трехатомныхъ атомовъ можемъ себѣ представить три различныхъ структурныхъ формулы:

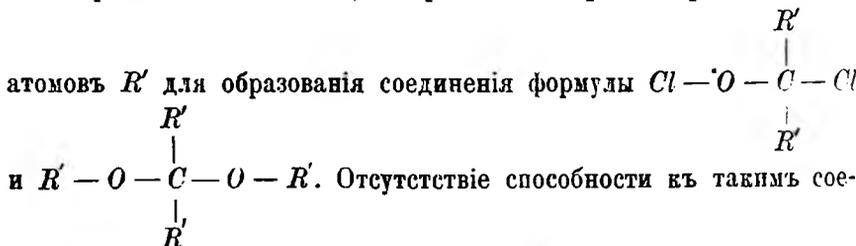
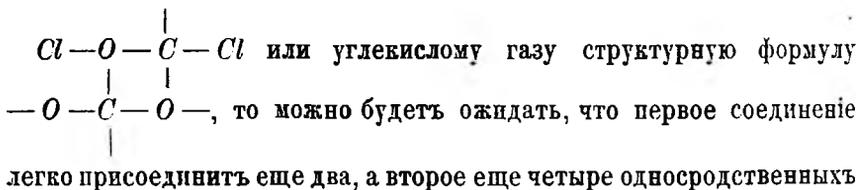


азотъ

Соединенія четырехатомныхъ элементовъ имѣютъ еще болѣе разнообразныя формы, какъ это показываютъ слѣдующія структурныя формулы одного углеводородистаго соединенія:



Всѣ вышеприведенные и т. п. примѣры для этихъ тѣлъ не показываютъ дальнѣйшую способность въ соединенію съ новыми атомами, какъ это имѣеть мѣсто у несомнѣнно ненасыщенныхъ соединеній: окись углерода $=\text{C}=\text{O}$ и окись азота $-\text{N}=\text{O}$. Если мы дадимъ хлорокиси углерода структурную формулу



диненіямъ устанавливаетъ такое возрѣніе, что всѣ вышеприведенныя соединенія должны быть разсматриваемы какъ насыщенные; всѣ же структурныя формулы съ свободными сродствами, заключенныя въ скобки, должны быть разсматриваемы какъ несуществующія въ дѣйствительности, что подтверждаетъ и опытъ. Сверхъ того то обстоятельство, что изъ всѣхъ мыслимыхъ соединеній

вышеприведенныхъ тѣль только одно въ дѣйствительности существуетъ, такъ напр. извѣстно только одно соединеніе атомистической молекулярной формулы CNH , а не пять или четыре, говорить въ пользу того, что единицы сродства должны по возможности совершенно насыщать другъ друга. Въ разсматриваемыхъ случаяхъ всегда возможно только одно насыщенное соединеніе и напротивъ нѣсколько ненасыщенныхъ, если бы только таковыя существовали въ дѣйствительности. Отсюда слѣдуетъ, что единственное существующее въ дѣйствительности соединеніе соотвѣтствуетъ постоянно единственному возможно насыщенному.

Также отсюда слѣдуетъ, что число существующихъ въ дѣйствительности соединеній несравненно меньше числа мыслимыхъ. А потому было бы бесплодной и безконечной работой, если бы хотѣли представить всѣ возможные случаи структуры данныхъ атомовъ сообразно ихъ сродству. Вообще же ограничиваются тѣмъ, что объясняютъ строеніе наблюдаемыхъ въ дѣйствительности соединеній по возможности наиболѣе простымъ, послѣдовательнымъ и соотвѣтствующимъ фактамъ способомъ и принимаютъ вслѣдствіе этого какъ для вышеприведенныхъ, такъ и для безчисленнаго множества другихъ соединеній *по возможности совершенное взаимное насыщеніе единицъ сродства* при сохраненіи постоянной атомности элементовъ.

17. Сочетаніе элементарныхъ атомовъ въ соединеніяхъ и радикалы.

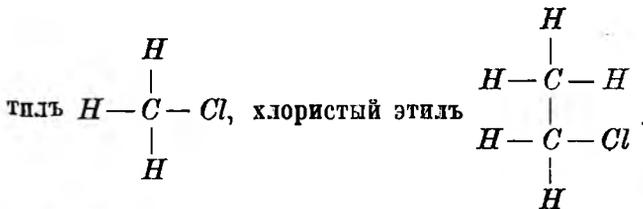
Въ разсматриваемыхъ до сихъ поръ соединеніяхъ простыхъ по содержанію составныхъ частей и извѣстныхъ въ газообразномъ состояніи (см. таблица на стр. 19) атомныя группы CM_3 или C_2M_3 замѣняли мѣста односродственныхъ элементарныхъ атомовъ, какъ это показываютъ нижеслѣдующія сопоставленія:

HCl ,	$(CH_3) Cl$,	HBr ,	$(CH_3) Br$	
хлористый	хлорист. ме-	бромистый во-	бромист. ме-	
водородъ	тиль	дородъ	тиль	
HJ ,	CH_3J ,	NH_3 ,	$NH_2(CM_3)$	$NH_2(C_2H_5)$.
йодистый во-	йодистый ме-	амміакъ	метиламинъ	этиламинъ
дородъ	тиль			

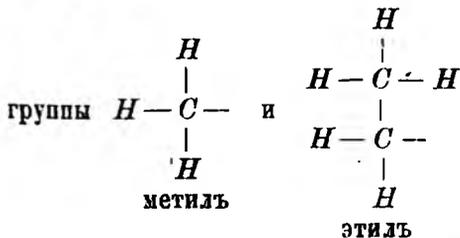
$HgCl_2$,	$HgBr_2$,	HgJ_2 ,	$Hg(CH_3)_2$,
двухлористая	двубромистая	двуиодистая	ртути диметилъ
ртути	ртути	ртути	
$Hg(C_2H_5)_2$,	$SiCl_4$,	$Si(C_2H_5)_4$,	Si_2Cl_6 ,
ртути диметилъ	кремни четыреххлорист.	кремни этиль	кремни шестихлористый
	кремни		кремни
		$Si_2(C_2H_5)_6$.	
		дисилицейгексэтиль.	

Атомныя группы метилъ (CH_3) и этиль (C_2H_5) занимають въ этихъ соединеніяхъ мѣста односродственныхъ элементарныхъ атомовъ и въ самыхъ простѣйшихъ своихъ соединеніяхъ, какъ въ хлористомъ, бромистомъ и іодистомъ метилѣ: $(CH_3)Cl$, $(CH_3)Br$, $(CH_3)I$ и въ соответствующихъ этиловыхъ соединеніяхъ, въ хлористомъ, бромистомъ и іодистомъ этилѣ $(C_2H_5)Cl$, $(C_2H_5)Br$, $(C_2H_5)I$, онѣ связываютъ односродственный атомъ хлора, брома или іода.

На основаніи получившихъ огромное развитіе познаній о сродствѣ элементовъ, строенія этихъ соединеній находится теперь внѣ всякаго сомнѣнія. Такимъ образомъ изобразятся посредствомъ структурной формулы типа хлористаго водорода $H-Cl$ хлористый метилъ



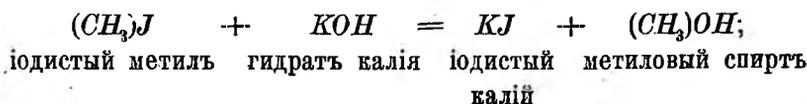
Если отнимемъ отъ этихъ соединеній хлоръ, то остающіяся



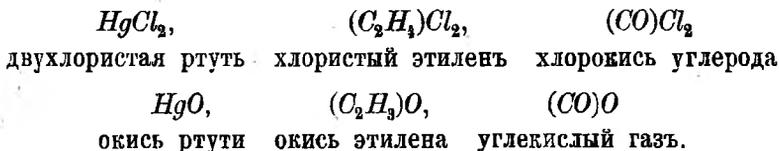
будутъ имѣть еще по одной единицѣ свободнаго средства, что и объясняетъ ихъ дѣйствіе какъ односродственныхъ атомовъ.

А потому подъ атомомъ метила или этила должно подразумѣвать самое малое количество метила или этила, которое входитъ въ молекулу и которое неспособно къ дальнѣйшему дѣленію безъ того, чтобы продукты, полученные отъ дѣленія не сдѣлались разнородными съ метиломъ и этиломъ, т. е. мы опредѣляемъ ихъ такъ, какъ опредѣляли выше (см. стр. 3) вообще атомъ.

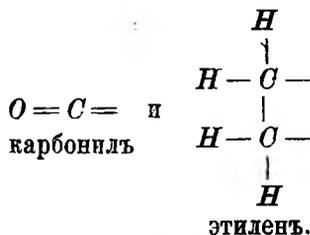
Такая атомная группа занимаетъ мѣсто односродственнаго элементарнаго атома не только при образованіи соответствующихъ химическихъ соединений, но и при химическихъ разложеніяхъ:



она переходитъ черезъ обмѣнное разложеніе изъ одного соединенія въ другое все равно, какъ элементарный атомъ. Также дусродственные элементарные атомы могутъ быть замѣщены атомными группами:



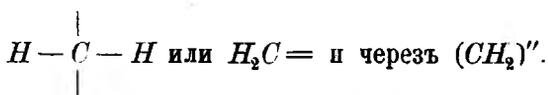
Въ этихъ хлористыхъ и кислородныхъ соединеніяхъ двухатомная ртуть замѣщается атомными группами, атомность которыхъ объясняется атомностью элементарныхъ составныхъ частей этихъ группъ и притомъ такимъ образомъ:



Также въ химическихъ соединеніяхъ и разложеніяхъ бываютъ атомныя группы, которыя соответствуютъ двухатомнымъ элементамъ большей атомности.

Атомныя группы, которыя имѣютъ одну или нѣсколько свободныхъ единицъ сродства и которыя играютъ такую же роль, какъ и элементарные атомы такого же числа свободныхъ единицъ сродства, называются *радикалами*. Однако радикаль или атомная группа съ свободными единицами сродства не во всѣхъ отношеніяхъ подобенъ элементарному атому такой же атомности, такъ какъ первый, какъ состоящій изъ элементарныхъ атомовъ, можетъ быть еще дѣлимъ, между тѣмъ какъ элементарный атомъ этого свойства не имѣеть.

Когда хотятъ обозначить отдѣльно атомность радикаловъ, то это можно или посредствомъ полной структурной формулы или такимъ образомъ, что радикаль заключаютъ въ скобки, а надъ послѣдними ставятъ знакъ атомности. Такимъ образомъ обозначается напр. двуатомность радикала метилена CH_2 черезъ структурную формулу:



Сравненіе атомныхъ группъ съ свободными единицами сродства съ элементарными атомами освѣщаетъ взглядъ на соединеніе составныхъ частей и ихъ отношеніе между собой въ химическихъ соединеніяхъ, и существеннымъ образомъ способствовало развитію химіи. Отсюда послѣдовало ближайшее разсмотрѣніе атомности радикала, которая съ своей стороны основывается на атомности элементарныхъ атомовъ, составляющихъ этотъ радикаль.

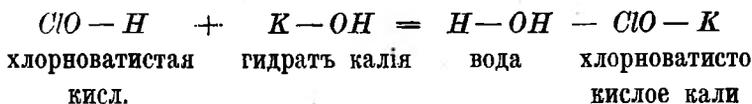
Изученія строенія и вытекающей отсюда атомности радикаловъ и одновременнаго изученія сложныхъ насыщенныхъ соединеній достигаютъ слѣдующимъ дѣлесообразнымъ синтетическимъ путемъ: изучаютъ сначала всевозможныя сочетанія данныхъ элементарныхъ атомовъ въ атомныхъ группахъ, сообразно ихъ атомности, затѣмъ переходятъ мало по малу отъ малаго числа атомовъ малой атомности къ сочетанію большаго числа атомовъ большей атомности, пока не доходятъ до наблюдаемыхъ въ дѣйствительности случаевъ.

Вышеизложенныя относящіяся сюда соображенія должны быть также распространены и на такія соединенія, которыя неизвѣстны въ газообразномъ состояніи. Въ послѣднихъ обыкновенно выби-

рается для молекулы самое малое, смотря по атомному вѣсу элемента, количество, или такое количество, которое вытекаетъ изъ отношенія даннаго тѣла въ другимъ, атомный вѣсъ которыхъ извѣстенъ (см. стр. 33).

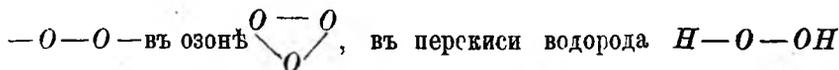
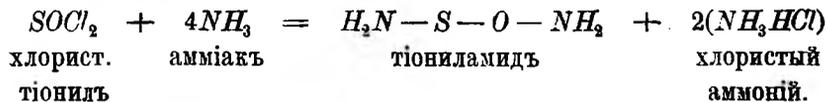
Сочетанія двухъ односродственныхъ атомовъ ни въ какомъ случаѣ не порождаютъ радикаловъ, а только насыщенные соединенія типа *HCl*. Сочетаніе большого числа односродственныхъ атомовъ черезъ взаимное насыщеніе единицъ сродства вообще невозможно; гдѣ только встрѣчаются съ такимъ сочетаніемъ, тамъ имѣютъ дѣло съ молекулярнымъ соединеніемъ, какъ напр. при трехлористомъ іодѣ *JCl*, *Cl₂*.

Сочетаніе двусродственного атома съ одноатомнымъ порождаетъ одноатомный радикалъ, какъ *OH*, *OCl*, *SH* въ соединеніяхъ воды *H—OH*, гидрата калия *K—OH*, хлорноватистой кислоты *H—OCl*, хлорноватистокислого кали *K—OCl*, сѣрводорода *H—SH*, сульфгидратакалія *K—SH*, соотвѣтствующія обмѣнные разложенія которыхъ происходятъ такимъ образомъ:

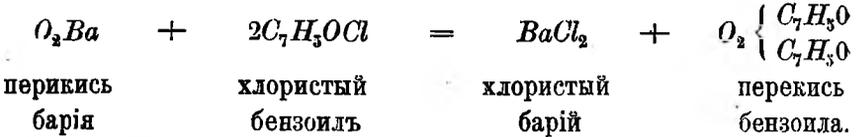
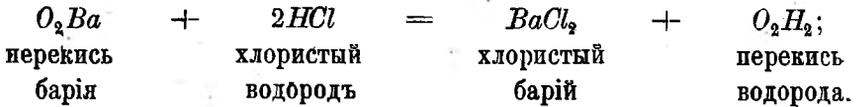


Сочетаніе *двуатомнаго съ двумя одноатомными атомами* не порождаетъ никакого радикала, а только насыщенное соединеніе типа *HOH*.

Отъ сочетанія *двухъ двуатомныхъ атомовъ* образуется при простой связи *двуатомный радикалъ*: —*S—O—* въ хлористомъ тионилѣ *SOCl₂*, сѣрнистомъ ангидридѣ *SOO* при слѣдующихъ двойныхъ разложеніяхъ:



и въ другихъ соотвѣтствующихъ соединеніяхъ сообразно слѣдующимъ двойнымъ разложеніямъ:



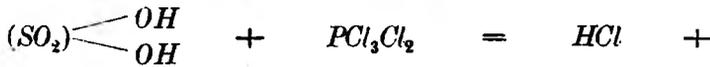
— S—S— въ двусѣрнистомъ водородѣ H—S—S—H, въ пол-
хлористой сѣрѣ Cl—S—S—Cl; —Cu—Cu— въ хлористой
мѣди Cl—Cu—Cu—Cl и въ закиси мѣди $\begin{array}{c} Cu—Cu \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$

При двойной взаимой связи двухъ двуатомныхъ атомовъ насы-
щенныя молекулы состоятъ такъ, какъ кислородъ O_2 , сѣра S_2
и т. д.

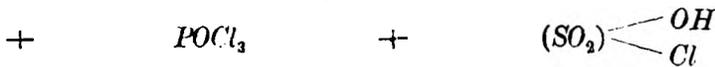
Какъ отъ простой связи двухъ двуатомныхъ атомовъ можетъ
образоваться только двуатомный радикаль, такъ и отъ сочетанія
трехъ или большаго числа двухсродственныхъ атомовъ можетъ обра-
зоваться также только двуатомный радикаль, такъ какъ каждый
послѣдующій атомъ приноситъ съ собой двѣ свободныхъ единицы
средства, которыя и идутъ на связь съ этимъ соединеніемъ: такъ
радикаль сульфуриль —S—O—O— въ соединеніяхъ хлористомъ
сульфуриль SO_2Cl_2 , бромистомъ сульфуриль SO_2Br_2 , хлористомъ

сульфоксилѣ $(SO_2) \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown Cl \end{array}$, въ сѣрной кислотѣ $(SO_2) \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$, въ
сѣрноватистой кислотѣ $(SO_2) \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown SH \end{array}$ въ сѣрномъ ангидридѣ SO_2O .

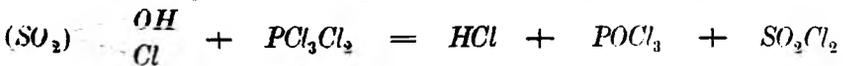
при двойныхъ разложеніяхъ:



сѣрная кислота пятихлористый хлористый
фосфоръ водородъ

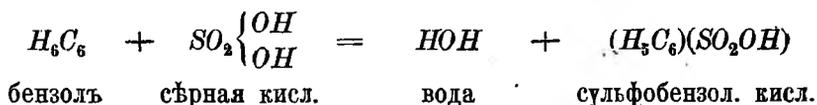


хлорокиси фосфора хлористый сульфоксилъ

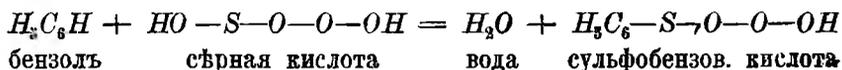


хлористый пятихлорист. хлорист. хлорокись хлорист.
сульфоксилъ фосфоръ водородъ фосфора сульфур

При этомъ ближайшая структура радикала сульфурила (SO_2)" остается еще предварительно не рѣшенной. Она можетъ соответствовать формулѣ $-S-O-O-$ или $-O-S-O-$. Однако рѣшили въ пользу перваго несимметрическаго строения и притомъ на слѣдующихъ основаніяхъ: сульфгидратъ бензола H_5C_6-SH представляетъ собой бензолъ H_5C_6 въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ одноатомнымъ радикаломъ $-SH$, въ которомъ, слѣдствительно, сѣра непосредственно связана съ углеродомъ. Съ другой стороны дѣйствіемъ сѣрной кислоты бензолъ легко переходитъ въ сульфобензоловую кислоту:



Но сульфгидратъ бензола черезъ окисленіе легко переходитъ въ сульфобензоловую кислоту, а послѣдняя окисленіемъ снова превращается въ сульфгидратъ бензола. А потому должно заключить, что и въ сульфобензоловой кислотѣ, какъ и въ сульфгидратѣ бензола сѣра непосредственно связана съ углеродомъ, что можетъ быть выражено структурной формулой $H_5C_6-S-O-O-OH$. Для сѣрной кислоты по этой же причинѣ необходимо принять несимметрическое строеніе $HO-S-O-O-OH$. Если бы приняли симметрическое строеніе $HO-O-S-O-OH$, то нивоимъ образомъ нельзя было бы себѣ представить распредѣленіе атомовъ сѣры и кислорода, образующихъ сѣрноокислую цѣпь безъ того, чтобы цѣпь не разрывалась. Несимметрическая структурная формула объясняетъ этотъ случай очень просто:



Вслѣдствіе этого строеніе радикала сульфурила будетъ такое $-S-O-O-$, а структурная формула хлористаго сульфурила будетъ такая: $Cl-S-O-O-Cl$.

Относительно строенія сѣрнистой кислоты SO_2H_2 показываетъ также образованіе сульфокислотъ изъ сѣрнистоиспольскаго калия и изъ хлористыхъ или іодистыхъ органическихъ радикаловъ R , что и въ ней должно принять такую же группу сульфурила $-S-O-O-$, какъ и въ сѣрной кислотѣ:

$RCl + K-S-O-O-OK = KCl + R-S-O-O-OK$
 хлорист. — сѣрнистокислый кал. хлорист. кал. сульфо—кислый к.

А потому на сѣрнистую кислоту должно смотрѣть какъ на водородистое соединеніе, такой атомной группы, гидроксильное соединеніе которой есть сѣрная кислота.

Двуатомность важдаго сочетанія произвольнаго числа двухеродственныхъ атомовъ, связанныхъ между собой простой связью, явствуетъ также и изъ формуль слѣдующихъ соединеній:

$H-O-Cl$, $Cl-O-Cl$ $H-O-O-Cl$,
 хлорноватист. в. хлорноватист. анг. хлористая кисл.

$H-O-O-O-Cl$, $Cl-O-O-O-Cl$, $H-O-O-O-O-Cl$
 хлорноватая кисл. хлористый ангидр. хлорная кислота

$Cl-O-O-O-O-Cl$
 хлористоватый ангидратъ.

Отъ сочетанія одного трехатомнаго атома съ однимъ одноатомнымъ образуется двуатомный радикалъ, какъ $HN=$ въ двойномъ разложеніи:

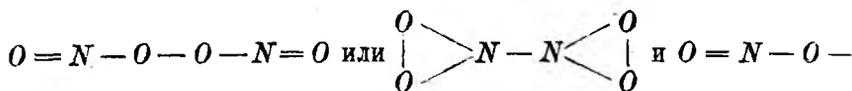
$2CH_3J + HNH_2 = HN(CH_3)_2 + 2HJ$
 іодистый метиль амміакъ диметиламинъ іодистый водор.
 или какъ $HP=$ въ двойномъ разложеніи:

$2C_2H_5J + HPH_2HJ + ZnO = HP(C_2H_5)_2 +$
 іодистый этиль іодистый фосфоній окись цинка диэтилфосфинъ
 $+ ZnJ_2 + H_2O$
 іодистый цинкъ вода

Отъ сочетанія трехатомнаго съ двумя одноатомными атомами образуется одноатомный радикалъ вида H_2N- въ соединеніяхъ амміака H_2NH , метиламина H_2NCH_3 , анилина $H_2NC_6H_5$, калиаида H_2NK , ацетамида $H_2NC_2H_3O$ и многихъ другихъ, какъ напр. въ двойномъ разложеніи:

$H_2NH + CH_3Cl = H_2NCH_3 + HCl$
 амміакъ хлористый метиль метиламинъ хлористый водородъ

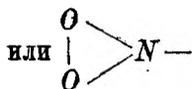
или одноатомный радикалъ вида H_2P- въ соединеніяхъ фосфористаго водорода H_2PH , метилфосфина $H_2PC'H_3$, этилфосфина $H_2PC_2H_5$, какъ напр. въ двойномъ разложеніи:



при низших температурах

при высш. темпер.

азотноватый ангидридъ



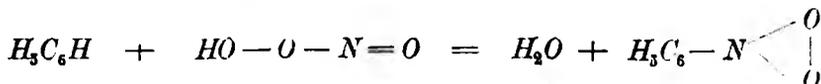
при высш. температур.

азонват. ангидридъ.

Ни одно изъ этихъ возрѣній не исключаетъ того, что при извѣстныхъ условіяхъ можно допустить для вышеприведенныхъ кислородныхъ соединений азота любое атомное расположение. Принятіе атомной группы $O = N -$ объясняетъ хотя весьма просто переходъ отъ окиси азота $O = N -$ и азотистаго ангидрида $O = N - O - N = O$ въ азотноватый ангидридъ $O = N - O -$ или $O = N - O - O - N = O$ и азотный ангидридъ $O = N - O - O - O - N = O$, но тогда слѣдуетъ допустить, что при образованіи нитросоединеній или при переводѣ послѣднихъ въ амидосоединенія должно имѣть мѣсто такое же атомное расположение. Въ амидосоединеніяхъ, какъ напр. въ амидобензолѣ или анилинѣ $H_5C_6 - NH_2$, азотъ несомнѣнно связанъ съ углеродомъ, слѣдовательно, и въ нитробензолѣ, отъ возстановленія котораго образуется амидосоединеніе, должно быть то же самое; тогда строеніе нитросоединенія

должно быть $H_5C_6N \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ и при образованіи его изъ бензола и

азотной кислоты:



бензолъ

азотная кислота

вода

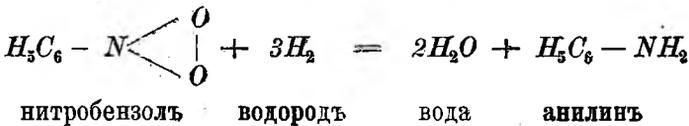
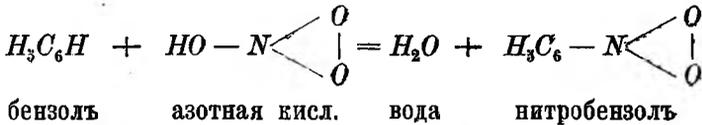
нитробензолъ

оно должно имѣть расположеніе атомной группы $-N \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ вмѣ-

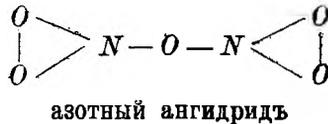
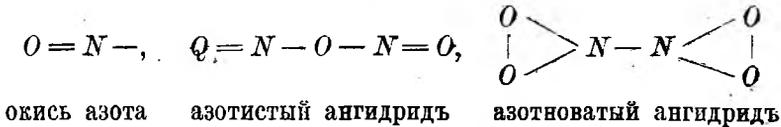
сто $-O - N = O$. Если бы мы не приняли этого расположенія, то нитробензолъ долженъ былъ бы имѣть строеніе $H_5C_6 - O - N = O$,

а при восстановленіи его въ амидобензолъ должно было бы прозойти особое расположеніе атомовъ $H_5C_6 - NH_2$.

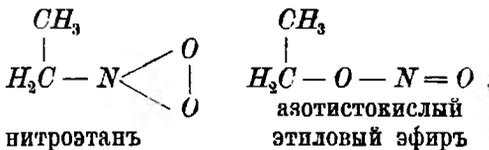
Напротивъ же, принимая въ высшихъ степеняхъ окисленія азота атомную группу $-N \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$, мы легко можемъ объяснить образованіе нитросоединеній и переходъ послѣднихъ въ амидосоединенія:



Такимъ образомъ остается принять для низшихъ и высшихъ степеней окисленія азота различное атомное расположеніе, какъ это показываетъ слѣдующее сопоставленіе:



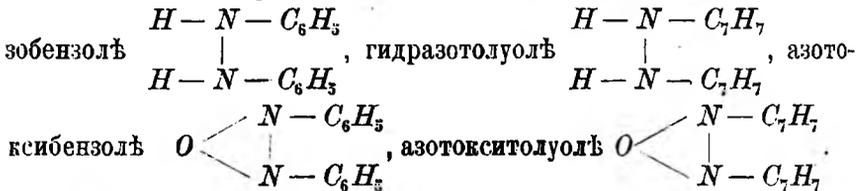
Изомерія нитроэтана и азотистокислаго этиловаго эфира, которая объясняется разницей въ структурныхъ формулахъ этихъ соединеній:



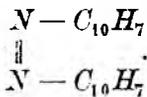
говорить также въ пользу того, что въ высшихъ степеняхъ окисленія азота содержится нитрогруппа $-N \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$. Одновременное

происхожденіе обоихъ этихъ изомерныхъ соединеній при дѣйствіи азотистохлороваго серебра на іодистый этиль говоритъ также въ пользу того, что въ окисяхъ азота можетъ быть различное атомное расположеніе.

Отъ сочетанія двухъ *трехатомныхъ* атомовъ образуется при простой связи *четыреатомный* радикаль: $=N-N=$ въ гидразобензолѣ

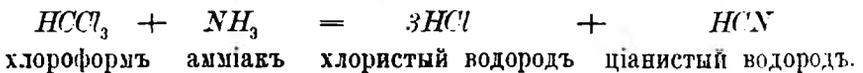


При двойной связи образуется *двухатомный* радикаль $-N=N-$ въ азобензолѣ $\begin{array}{c} N-C_6H_5 \\ || \\ N-C_6H_5 \end{array}$, азотолуолѣ $\begin{array}{c} N-C_7H_7 \\ || \\ N-C_7H_7 \end{array}$, азонфталинѣ $\begin{array}{c} N-C_{10}H_7 \\ || \\ N-C_{10}H_7 \end{array}$

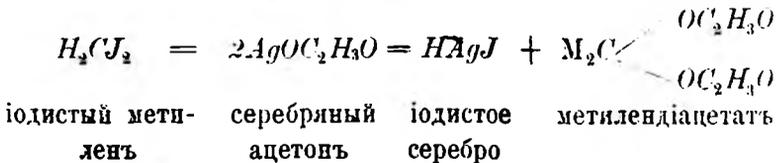


При тройной связи образуется насыщенная молекула, какъ азотъ $N \equiv N$.

Отъ сочетанія *четыреатомнаго* атома съ *одноатомнымъ* образуется *трехатомный* радикаль, такъ напр. $H-C \equiv$ въ хлороформѣ $HCCl_3$, цианистомъ водородѣ HCN при слѣдующемъ разложеніи, въ которомъ оба связаннаго тѣла участвуютъ:

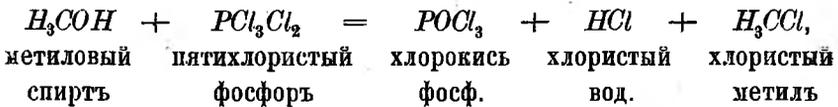
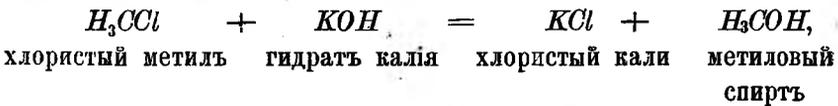
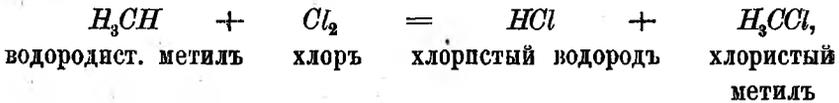


Отъ сочетанія *четыреатомнаго* съ *двумя одноатомными атомами* образуется *двухатомный* радикаль, какъ $H_2C=$ въ соединеніяхъ іодистаго метилена H_2CJ_2 , метиловаго алдегида H_2CO при слѣдующемъ двойномъ разложеніи:



Отъ сочетанія *четыреатомнаго* атома съ *тремя одноатомными* образуется *одноатомный* радикаль, какъ H_3C' — въ соединеніяхъ водородистаго метила $H_3C'H$, хлористаго метила $H_3C'Cl$, метило-

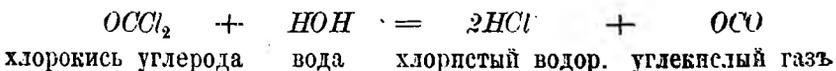
ваго спирта H_3COH , метиламина H_3CNH_2 , метилфосфина H_3CPH_2 и многих других, такъ напр. при слѣдующихъ двойныхъ разложеніяхъ:

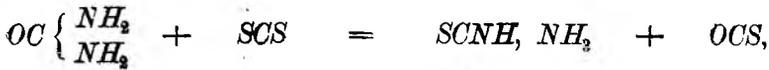


Отъ сочетанія *четырёхатомнаго* атома съ четырьмя *одноатомными* можетъ образоваться только насыщенная молекула, какъ болотный газъ CH_4 , четыреххлористый углеродъ CCl_4 .

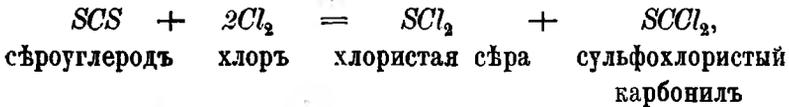
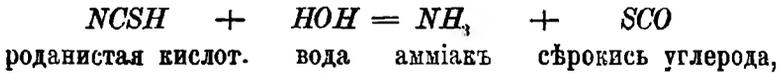
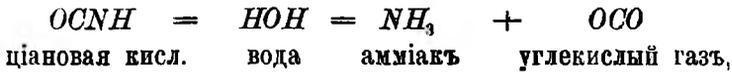
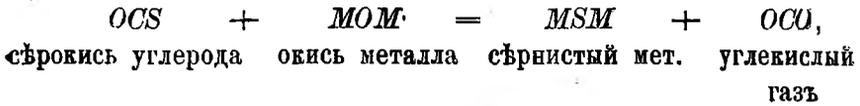
Отъ сочетанія *четырёхатомнаго атома съ двуатомнымъ* образуется при *простой* связи четырехатомный радикаль, какъ $\equiv C-O-$ напр. въ метиловомъ спиртѣ $H_3 \equiv C-O-H$, или въ муравьиной кислотѣ $\begin{matrix} H- \\ | \\ O=C-O-H \end{matrix}$; при *двойной* связи образуется двуатомный радикаль, какъ радикаль карбониль $OC=$ и какъ $SC=$ въ соединеніяхъ: хлорокиси углерода $COCl_2$, углекислаго газа CO , углекислыхъ солей или карбонатовъ $OC \begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix}$, мочевины или карбамида $OC \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$, циановой кислоты $OC=NH$, сѣрокиси углерода OCS , хлористаго сульфкарбонила $SCCl_2$, сѣроуглерода SCS , тиоугольной кислоты $SC \begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}$ сульфомочевины или сульфокарбамида $SC \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$, роданистаго метила (метиловаго горчичнаго масла) $SC=N-CH_3$, роданистаго аллила (обыкновеннаго или аллиловаго горчичнаго масла) $SC=N-C_3H_5$.

Это видно изъ слѣдующихъ двойныхъ разложеній:

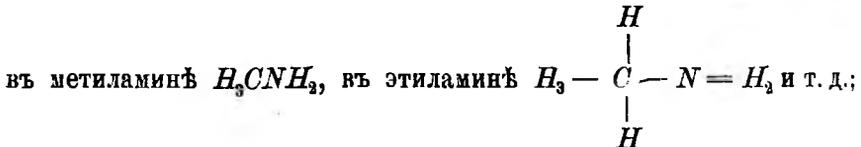




мочевина сѣроуглеродъ сульфодіаново-амміачная сѣроокись
соль углерода

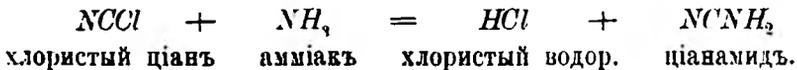
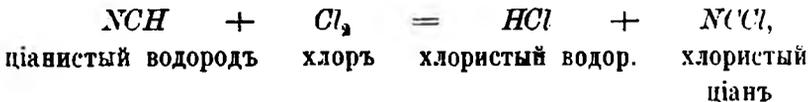


Отъ сочетанія *четырёхатомнаго* атома съ *трехатомнымъ* образуется при простой связи пятиатомный радикаль, какъ $\equiv C-N=$



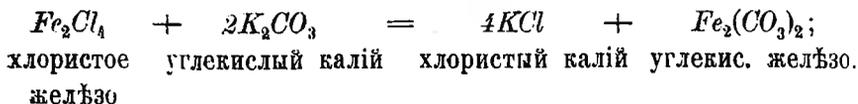
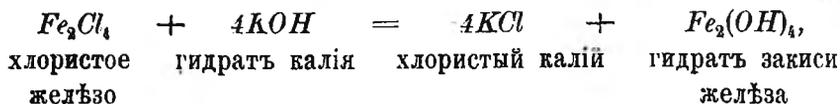
при двойной связи образуется трехатомный радикаль, какъ $=C=N-$ въ ціановой кислотѣ $OCNH$, въ горчичныхъ маслахъ $SCN(AR)'$, гдѣ $(AR)'$ обозначаетъ одноатомный алкогольный радикаль, состоящій изъ углерода и водорода.

Отъ этого же сочетанія при тройной связи образуется одноатомный радикаль, какъ $N \equiv C-$ въ ціанпестомъ водородѣ NCH , въ хлорпестомъ ціанѣ $NCCI$, въ ціанамидѣ $NCNH_2$, какъ видно изъ слѣдующихъ двойныхъ разложеній:

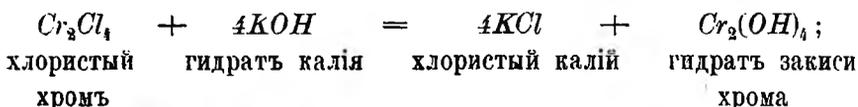


Отъ сочетанія *двухъ четырехатомныхъ* атомовъ между собой образуется при простой связи шестипатомный радикаль, какъ

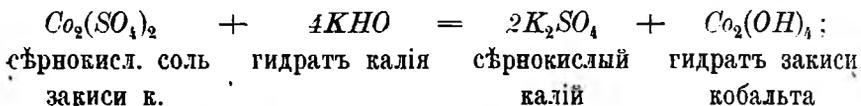
гидратъ закиси желѣза $Fe_2(OH)_4$, въ углекисломъ желѣзѣ $Fe(CO_3)_2$ при двойныхъ разложеніяхъ:



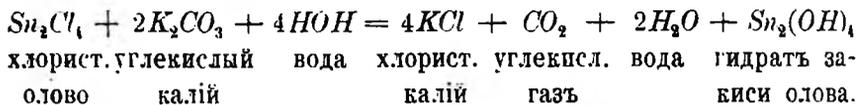
или какъ = Cr = Cr = въ хлористомъ хромѣ Cr_2Cl_4 , въ гидратѣ закиси хрома $Cr_2(OH)_4$ при двойномъ разложеніи:



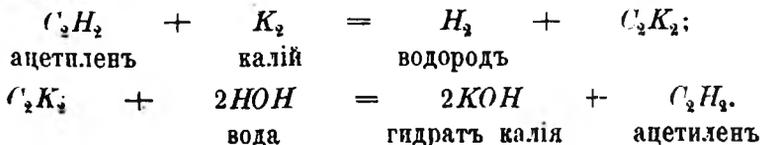
или какъ = Co = Co = въ хлористомъ кобальтѣ Co_2Cl_4 , въ гидратѣ закиси кобальта $Co_2(OH)_4$, въ закиси кобальта Co_2O_2 , въ сѣрноокислой соли закиси кобальта $Co_2(SO_4)_2$, въ азотнокислой соли закиси кобальта $Co_2(NO_3)_4$ при двойномъ разложеніи:



или какъ = Ni = Ni = въ соединеніяхъ и двойныхъ разложеніяхъ никкелевыхъ соединеній, соотвѣтствующихъ кобальтовымъ, или какъ = Sn = Sn = въ хлористомъ оловѣ Sn_2Cl_4 , въ гидратѣ закиси олова $Sn_2(OH)_4$, въ закиси олова Sn_2O_2 , какъ въ слѣдующемъ двойномъ разложеніи:



При тройной связи образуется отъ сочетанія двухъ четырехатомныхъ атомовъ двуатомный радикалъ, какъ $-C \equiv C-$ въ ацетиленѣ C_2H_2 , въ СНК. въ C_2K_2 при двойныхъ разложеніяхъ:



Если обозначимъ такимъ образомъ черезъ

n_4	число 4-сродственныхъ атомовъ		
n_3	» 3	»	»
n_2	» 2	»	»
n_1	» 1	»	»

то получимъ въ атомной группѣ, соединенной простой связью, единиць сродства:

$Bf = 2 + n_4 \cdot 2 + n_3 \cdot 1 + n_2 \cdot 0 + n_1 \cdot (-1) = 2 + 2n_4 + n_3 - n_1 \dots \text{XVI}$
 если предположимъ, что $B = 0$, т. е. что атомная группа насыщена, то получимъ:

$$0 = 2 + 2n_4 + n_3 - n_1$$

$$n_1 = 2 + 2n_4 + n_3$$

Такое значеніе для n_1 обозначаетъ наибольшее число односродственныхъ атомовъ, которое можетъ атомистически соединяться съ многосродственными атомами. И, дѣйствительно, изъ тысячи извѣстныхъ углеродистыхъ соединеній, молекулярная величина которыхъ опредѣлена, нѣтъ ни одного, въ которомъ число одноатомныхъ атомовъ переступило бы эту максимальную границу. Это обстоятельство говоритъ во первыхъ въ пользу вышесказанной постоянной атомности элементовъ, во вторыхъ въ пользу справедливости возрѣній на сочетаніе элементарныхъ атомовъ, въ особенности въ пользу того предположенія, что при соединеніи отдѣльных атомовъ потребляется только связь, существующая между однимъ атомомъ и другимъ.

Молекула по существу своему должна еще имѣть свободныя единицы сродства. Этотъ фактъ можетъ быть выраженъ уравненіемъ

$$n_1 < 2 + 2n_4 + n_3$$

Общее уравненіе XVI, выведенное для единицъ сродства при простой связи элементарныхъ атомовъ, можетъ въ особенныхъ случаяхъ принять еще болѣе простой видъ.

Такъ напр. при простой связи только

4-сродственныхъ атомовъ	$Bf = 2 + 2n_4$
3	» $Bf = 2 + n_3$
2	» $Bf = 2$
1	» $Bf = 2 - n_1$

Въ то время какъ первыя три уравненія не дѣлають никакого ограниченія для числа дву- или многоатомныхъ атомовъ, могу- щихъ вступить въ соединеніе, послѣднее уравненіе указываетъ на то, что одноатомные атомы могутъ соединиться максимумъ въ ко- личествѣ двухъ для образованія нулятомной группы, т. е. насы- щенной молекулы.

Если атомы соединены между собой не одной связью, а боль- шимъ числомъ связей, то должно въ уравненіи XVI, выражающемъ число свободныхъ единицъ сродства при простой связи, уменьшить Bf

при двойной связи на 2	единицы сродства
> тройной > > 4	> >
> r -ной > > $2r - 2$	> >

До сихъ поръ неизвѣстно элементовъ, атомность которыхъ была бы больше шести; изслѣдованы же хорошо только одно-, дву-, трех- и четырехатомные элементы. При этомъ больше чѣмъ ше- стерная связь никогда не принимается во вниманіе. Для настоя- щихъ же потребностей достаточно, для опредѣленія строенія и атомности радикаловъ, разсматривать только простыя, двойныя и тройныя связи, если оставить безъ вниманія пяти и шести атом- ные элементы; четверная же связь возможна только между двумя четырехатомными элементами, которые не образуютъ никакого ра- дикала, а только насыщенную молекулу.

Если мы обозначимъ число двойныхъ связей черезъ b_2 , а число тройныхъ связей b_3 , то атомность любой группы, состоящей изъ одно-, дву-, тре- и четырехатомныхъ элементовъ съ простой, двойной и тройной связью выразится уравненіемъ:

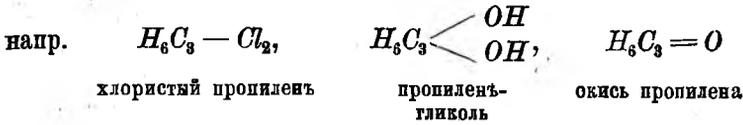
$$Bf = 2 + 2n_1 + n_3 - n_1 - 2b_2 - 4b_3 \dots \text{XVII}$$

По этой формулѣ вычисляются слѣдующія атомности: для ра- дикаловъ формы C_nH_{2n+1} : $B = 2 + 2n - (2n + 1) = 1$,

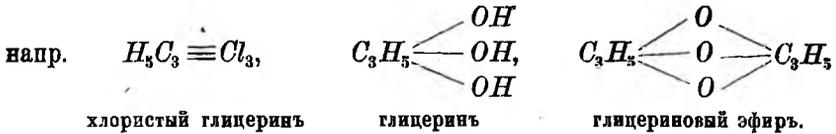
напр. $H_7C_3 - Cl$, $H_7C_3 - OH$, $H_7C_3 - NH_2$,
хлористый пропиленъ пропиловый спиртъ пропиламинъ



для радикаловъ формы C_nH_{2n} : $B = 2 + 2n - 2n = 2$,



для радикаловъ формы $C_nM_{2n-1} : B = 2 + 2n - (2n - 1) = 3$,



Такимъ же образомъ C_4H_6 при простой связи углеродистыхъ атомовъ представляет собой $2 + 2 \cdot 4 - 6 = 4$ -атомный спиртовой радикаль,



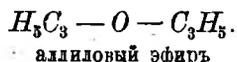
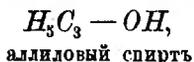
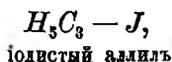
C_3H_3 представляет собой $2 + 2 \cdot 3 - 3 = 5$ -атомный радикаль,



C_6H_8 представляет собой $2 + 2 \cdot 6 - 8 = 6$ -атомный радикаль,



C_3H_3 при простой связи между углеродными атомами представляет трехатомный радикаль. Если же между двумя углеродами будетъ двойная связь, то онъ функционируетъ, какъ $2 + 2 \cdot 3 - 5 - 2 = 1$ -атомный радикаль въ алиловыхъ соединеніяхъ, напр.



Кислотные радикалы образуются из спиртовых замѣщеніемъ въ послѣднихъ двухъ атомовъ водорода однимъ атомомъ кислорода. А потому и атомность должна остаться та же самая. При непосредственномъ опредѣленіи атомности кислотныхъ радикаловъ изъ формулы XVII на стр. 98 нужно принять въ расчетъ двойную связь между кислороднымъ атомомъ и однимъ углеродомъ.

Эта двойная связь является только одинъ разъ у кислотныхъ радикаловъ формы $C_nH_{2n-1}O$; для нихъ

$$B = 2 + 2n - (2n - 1) - 2 = 1,$$

напр. $C_4H_7O - Cl$, $C_4H_7O - OH$;
хлористый бутирилъ масляная кислота

у кислотныхъ же радикаловъ формы $C_nH_{2n-4}O_2$ двойная связь является два раза; для нихъ

$$B = 2 + 2n - (2n - 4) - 2 \cdot 2 = 2,$$

напр. $C_4H_4O_2 = Cl_2$, $C_4H_4O_2 = (OH)_2$.
хлористый сукцинилъ янтарная кислота

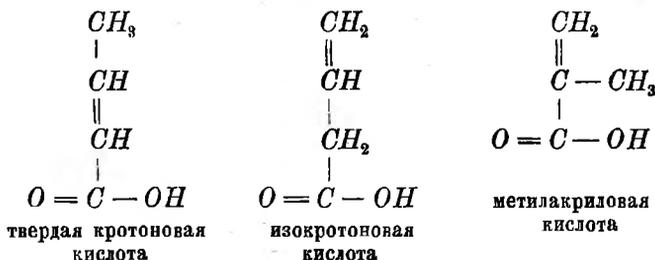
Въ такомъ же самомъ отношеніи, въ какомъ находятся кислоты $C_nH_{2n-1} - O - OH$ къ одноатомнымъ радикаламъ $C_nH_{2n+1} - OH$, находится и акриловая кислота къ аллиловому спирту см. стр. 98 и вообще кислоты $C_nH_{2n-3}O - OH$ къ алкоголямъ $C_nH_{2n-1} - OH$. У этихъ кислотъ кромѣ двойной связи между кислороднымъ и углероднымъ атомами существуетъ еще двойная связь между двумя углеродными атомами. А потому атомность кислотныхъ радикаловъ $C_nH_{2n-3}O$

$$B = 2 + 2n - (2n - 3) - 2 \cdot 2 = 1,$$

напр. $C_4H_5O - OH$ $C_5H_7O - OH$.
кротоновая кислота ангеликовая кислота

Подобныя вычисленія независимы по своимъ результатамъ отъ строения, пока не даны предполагаемыя связи. Такъ, если предположимъ въ радикалѣ кротоновой кислоты одну двойную связь между двумя углеродами и одну двойную связь между кислороднымъ атомомъ и однимъ углероднымъ, то атомность его будетъ

$B = 2 + 2 \cdot 4 - 5 - 2 \cdot 2 = 1$. При этомъ, съ переменнѣй предпологаемыхъ условий относительно атомной связи, возможны еще три различныхъ строенія радикала формулы C_4H_5O , а вслѣдствіе этого и три различныхъ кислоты $C_4H_6O_2$, какъ показываютъ слѣдующія структурныя формулы, выведенныя на основаніи способовъ образованія и двойныхъ разложеній этихъ тѣлъ:



Точно также, какъ для кротоновой кислоты и для другихъ разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ случаевъ, имѣемъ и для большаго числа химическихъ соединений точку опоры для установки подробнаго строенія, исходя изъ структуры элементарныхъ атомовъ. Такимъ образомъ атомность извѣстныхъ радикаловъ выражается структурной формулой и притомъ при ближайшемъ обозначеніи функций отдѣльныхъ атомовъ.

Для радикаловъ безъ свободныхъ единицъ сродства, т. е. для насыщенныхъ молекулъ по уравненію XVII:

$$Bf = 2 + 2n_4 + n_3 - n_1 - 2b_2 - 4b_3 = 0,$$

$$n_1 - n_3 = 2 + 2n_4 - 2b_2 - 4b_3.$$

Такъ какъ правая сторона послѣдняго уравненія остается четной при всякомъ значеніи, которое можемъ придавать, начиная отъ нуля, отдѣльнымъ членамъ его, то и $n_1 - n_3$ также четное число т. е. n_1 — четное, если n_3 — четное, n_1 — нечетное, если n_3 — нечетное, или $n_1 + n_3$, т. е. сумма одноатомныхъ и трехатомныхъ элементовъ, содержащихся въ какой-нибудь насыщенной молекулѣ, есть постоянно четное число.

Это правило непримѣнимо только къ нѣкоторымъ ненасыщеннымъ соединеніямъ, какъ окись азота $O = N -$ и азотноватый ан-

гидридъ при высшихъ температурахъ $\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \rangle N -$ (см. стр. 86), ко-

торныя подобно ртутнымъ парамъ — *Hg* — разсматриваются какъ тѣла съ свободными единицами сродства, стремящимися по своему химическому содержанію къ переходу въ тѣла насыщенные и подчиняющіяся вслѣдствіе этого вышесказанному правилу.

18. Свойства углерода вступать въ соединенія.

Соединенія углерода, такъ называемыя органическія соединенія, извѣстны въ чрезвычайно большомъ количествѣ и разнообразіи. Многія изъ нихъ газообразны или парообразны, вслѣдствіе чего нѣтъ никакого сомнѣнія на счетъ величины ихъ молекулъ. Вытекающія отсюда точныя изслѣдованія и полученные результаты требуютъ для углеродистыхъ соединеній особаго строенія.

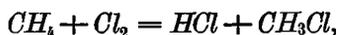
При условіяхъ, существующихъ въ природѣ и встрѣчающихся въ химическихъ лабораторіяхъ, углеродъ обладаетъ свойствомъ образовывать изъ большаго или меньшаго числа своихъ атомовъ группы, свободныя единицы сродства которыхъ могутъ быть насыщены другими элементарными атомами или радикалами такой же атомности. Поэтому необходимо было, прежде чѣмъ говорить о строеніи углеродистыхъ соединеній, имѣть хорошее представленіе о сочетаніи элементарныхъ атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ. Разсматривать строеніе соединеній другихъ элементовъ гораздо легче, нежели объяснять каждый разъ, при случаѣ, строеніе соединеній углеродовъ съ другими элементами.

Тутъ является вопросъ, равны ли между собой совершенно всѣ четыре единицы сродства углерода, или имѣютъ нѣкоторыя незамѣтныя отличія. Отвѣтить на такой вопросъ, основываясь на углеродистыхъ соединеніяхъ, довольно затруднительно, также какъ и для другихъ элементовъ; ибо если мы допустимъ, что у углеродистаго атома единицы сродства неодинаковы, то тѣмъ легче это должно быть допустимо относительно другихъ элементовъ, которые гораздо меньше изслѣдованы въ своихъ соединеніяхъ, и относительно которыхъ мы однако не дѣлали подобнаго допущенія.

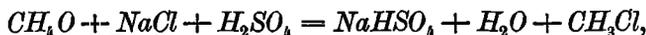
Число возможныхъ углеродистыхъ соединеній должно быть различно, смотря потому примемъ ли мы четыре единицы сродства

углерода за одинаковыя или за разныя и примемъ ли величину ихъ при сочетаніи атомовъ за одинаковую или за разную.

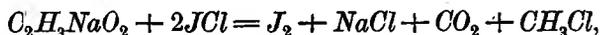
Если бы всѣ четыре единицы сродства углерода были между собой различны, т. е. различного характера, то хотя могло бы быть только одно соединеніе CH_4 , но уже при соединеніи CH_3Cl были бы возможны 4 различныхъ соединенія, смотря потому, какую единицу сродства 1, 2, 3 или 4 насыщаетъ атомъ хлора. Какимъ бы образомъ ни было получено до сихъ поръ это соединеніе молекулярной формулы CH_3Cl , дѣйствіемъ ли хлора на болотный газъ



дѣйствіемъ ли поваренной соли и сѣрной кислоты на метиловый спиртъ:



или дѣйствіемъ іодистаго хлора на уксуснокислый натръ:



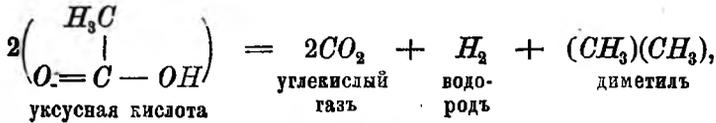
нельзя было вывести основанія, по которому нужно было бы считать тѣла CH_3Cl , происходящія различнымъ образомъ, за различныя.

А такъ какъ существуетъ одно только тѣло CH_3Cl , то это говоритъ въ пользу того, что всѣ четыре единицы сродства углерода равнозначущи.

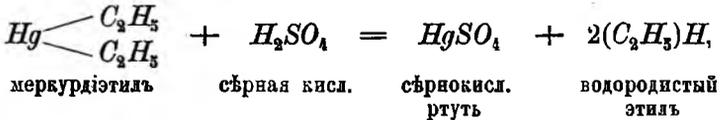
Согласно съ этимъ доказано, что тѣло CCl_3H , полученное черезъ замѣщеніе въ болотномъ газѣ трехъ водородовъ хлоромъ, совершенно тождественно съ тѣломъ $CHCl_3$, полученнымъ изъ хлористаго метила черезъ замѣщеніе въ послѣднемъ двухъ водородовъ хлоромъ; оба оказались хлороформомъ, который, какъ послѣ будетъ показано, въ большихъ массахъ получается перегонкой метиловаго или этиловаго спирта съ растворомъ хлористаго кальція.

Если бы единицы сродства у углерода были неравнозначущи, то должны были бы быть различныя группы C_2 и вслѣдствіе этого различныя тѣла молекулярной формулы C_2H_6 , смотря по характеру единицъ сродства, связывающихъ 2 углеродныхъ атома. Если бы напр. единицы сродства отличались, какъ 1, 2, 3 и 4, то возможны были бы 10 различныхъ тѣлъ C_2H_6 по слѣдующимъ сочетаніямъ: 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 2,2; 2,3; 2,4; 3,3; 3,4; 4,4. При другихъ случаяхъ было бы возможно другое число различныхъ со-

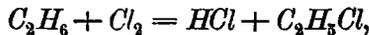
четаній. И можно было бы ожидать, что каждое из соединеній C_2H_6 обладает различными свойствами. Но этому противорѣчить сравненіе диметила, полученнаго электролизомъ уксуснокислаго кали.



съ водородистымъ этиломъ $(C_2H_5)H$, полученнымъ черезъ дѣйствіе сѣрной кислоты на меркурдіэтиль

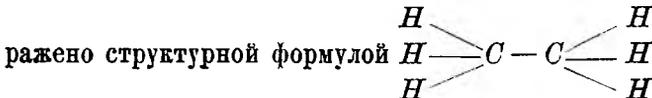


которыя оказываются вполне тождественными, что особенно видно, если подѣйствуемъ на нихъ хлоромъ:



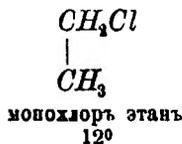
получаются одинаковыя хлористыя соединенія, какъ отъ диметила $(CH_3)CH_3$, такъ и отъ водородистаго этила $(C_2H_5)H$.

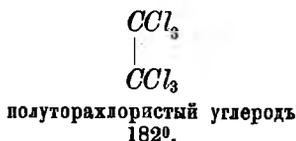
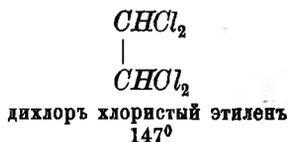
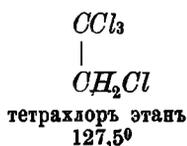
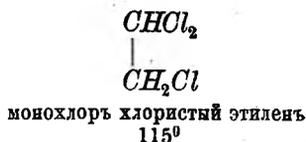
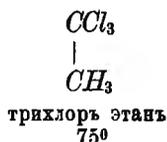
Такое отношеніе есть необходимое слѣдствіе того, что всѣ четыре единицы сродства углерода совершенно равнозначущи и что для этихъ тѣлъ мыслимо только одинаковое строеніе, которое вы-



Соотвѣтственно этому тѣло C_2Cl_5Cl , полученное черезъ совершенное охлореніе хлористаго этила C_2H_5Cl , вполне тождественно съ тѣломъ $C_2Cl_4Cl_2$, полученнымъ черезъ совершенное охлореніе хлористаго этилена $C_2H_4Cl_2$.

Вообще же имѣютъ столько хлоропроизводныхъ отъ углеводорода диметила или водородистаго этила, сколько возможно при томъ предположеніи, что всѣ четыре сродства каждаго углероднаго атома равнозначущи, а именно: (при каждомъ изъ нихъ обозначена точка кипѣнія)





Вслѣдствіе различной группировки углеродныхъ атомовъ бываютъ возможны соединенія одинаковой молекулярной формулы, но обладающія различными свойствами, соответствующими различной структурѣ.

Но до настоящаго времени, при всевозможныхъ изслѣдованіяхъ и при многократно измѣненномъ представленіи о молекулахъ съ одинаковымъ числомъ равнозначущихъ атомовъ, но расположенныхъ различно, уже нашли въ дѣйствительности возможное теоретическое число различныхъ соединеній, но только на основаніи равнозначности четырехъ единицъ сродства углерода, а не безъ этого предположенія.

Вышеприведенные факты находятъ легкое объясненіе только въ совершенной равнозначности четырехъ единицъ сродства углерода.

Вообще же до сих поръ нѣтъ ни одного факта, который бы требовалъ исключенія изъ того предположенія, что единицы сродства, приписанныя элементарнымъ атомамъ въ таблицѣ на стр. 59, для каждаго элемента равнозначущи. Благодаря способности углеродныхъ атомовъ вступать въ большое число разнообразныхъ взаимныхъ соединеній, происходятъ въ соединеніяхъ углеводородовъ извѣстныя отношенія, которыя извѣстны подъ особенными именами *изомери*, *метамери*, *полимери* и *гомологи*.

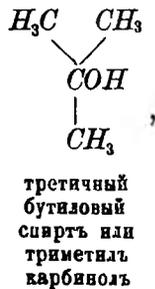
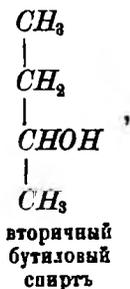
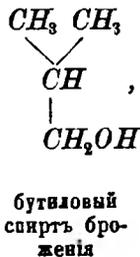
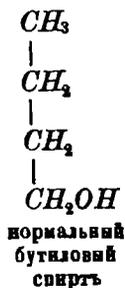
Изомерами въ обширномъ смыслѣ называютъ всѣ тѣла, которыя при одинаковомъ процентномъ составѣ обладаютъ различными свойствами.

Метамерами или *изомерами* въ тѣсномъ смыслѣ называются тѣя тѣла, которыя при одинаковомъ процентномъ составѣ и при одинаковомъ молекулярномъ вѣсѣ обладаютъ различными свойствами. Это различіе относятъ къ различію въ группировкѣ отдѣльныхъ атомовъ при одинаковой молекулярной формулѣ.

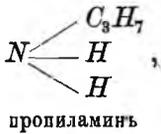
Такъ напр. (чтобы привести здѣсь нѣсколько примѣровъ, большое число которыхъ встрѣчается въ слѣдующихъ главахъ), возможны и извѣстны два изомерныхъ углеводорода формулы C_4H_{10} , а именно:



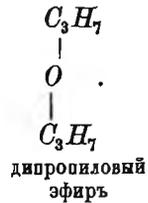
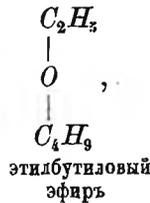
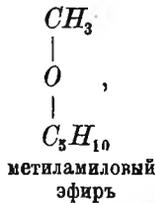
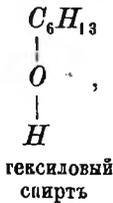
Извѣстны четыре возможныхъ метамерныхъ спирта формулы $C_4H_{10}O$:



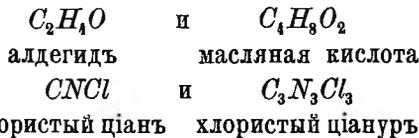
Дальнѣйшіе примѣры метамерныхъ тѣлъ показываютъ амины формулы NC_3H_9 :



Соединенія формулы $C_6H_{14}O$:



Полимерами называются такія тѣла, которыя при одинаковомъ процентномъ составѣ обладаютъ различнымъ молекулярнымъ вѣсомъ, напр.



затѣмъ углеводороды формулы C_nH_{2n} :



Метамерія или изомерія въ тѣсномъ смыслѣ можетъ имѣть мѣсто и въ молекулярныхъ соединеніяхъ такъ напр. формула C_6H_7ClBrN есть выраженіе для элементарныхъ атомовъ, содержащихся какъ въ молекулѣ хлороводороднаго броманилина, такъ и въ молекулѣ бромоводороднаго хлоранилина. Различное распределеніе атомовъ и происходящее отсюда различное отношеніе обоихъ тѣлъ показано въ слѣдующихъ формулахъ строенія:



Такимъ же образомъ формула $CH_3(C_2H_5)_2SJ$ есть выраженіе для составныхъ частей молекулярныхъ соединеній, происходящихъ какъ изъ сульфидэтила и іодистаго метила, такъ изъ сульф-

метилэтила и іодистаго этила. Различіе между этими соединеніями представляется въ различіи между соотвѣтствующими формулами строенія, происходящими различнымъ образомъ, $C_2H_3 \left\{ S, CH_3J \right.$ и $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} S, C_2H_3J$; эти формулы показываютъ, что оба соединенія, содержащія одинаковое число извѣстныхъ радикаловъ, обладаютъ различной группировкой составныхъ частей, составлены изъ различныхъ молекулярныхъ частей, но показываютъ однако въ обоихъ случаяхъ одинаковую сумму относительно отдѣльныхъ составныхъ частей (см. стр. 70).

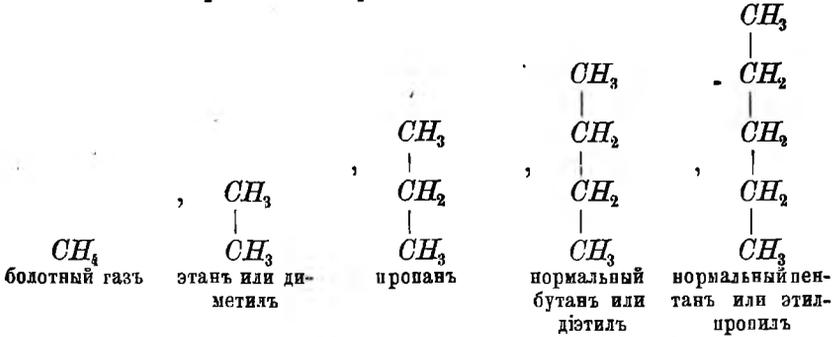
Также тождественныя газовыя молекулы или мельчайшія мыслимыя молекулы могутъ, посредствомъ способа различной группировки въ болѣе сложныя, движущихся какъ цѣлое молекулы, подавать поводъ къ образованію полимерныхъ и метамерныхъ молекулярныхъ соединеній. Такіе изомеры молекулярныхъ соединеній состоятъ изъ одинаковыхъ между собой молекулярныхъ частей или основныхъ молекулъ, входящихъ въ различномъ числѣ или различной группировкѣ. Поэтому такія вещества, хотя даютъ при химическихъ двойныхъ разложеніяхъ съ подобными же веществами одинаковые продукты разложенія, но по физическимъ свойствамъ суть различны. Отсюда такой родъ изомеріи обозначаютъ именемъ *физической изомеріи*.

Если тождественныя химическія основныя молекулы собраны для образованія болѣе сложныхъ, 'движущихся какъ цѣлое, молекулы въ различномъ числѣ, то имѣютъ дѣло съ *случаемъ физической изомеріи, основывающемся на полимеріи*. Такъ молекулы тѣлъ въ твердомъ и жидкомъ состояніи полимерны съ молекулами тѣлъ въ газообразномъ состояніи. Также пары уксусной кислоты содержатъ при температурѣ, немного высшей точки кипѣнія, еще болѣе сложныя молекулы, которыя полимерны съ молекулами, существующими исключительно при высшихъ температурахъ, $C_2H_4O_2$ (ср. стр. 45). Различныя модификаціи однихъ и тѣхъ же твердыхъ тѣлъ также должно во многихъ случаяхъ отнести къ полимерамъ.

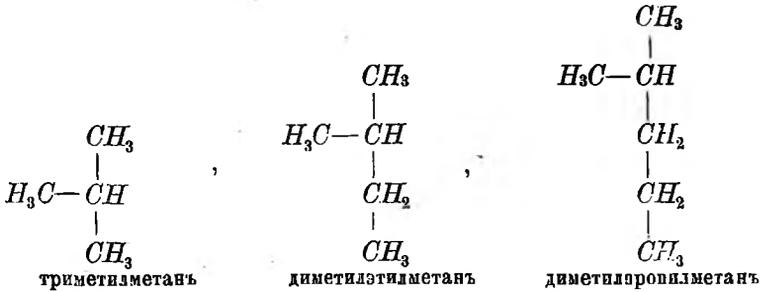
Если различныя модификаціи однихъ и тѣхъ же тѣлъ заключаютъ въ молекулѣ одинаковое число молекулярныхъ частичекъ, то тогда различіе между ними зависитъ только отъ различнаго распредѣленія одинаковаго числа равнозначущихъ основныхъ мо-

лекуль въ сложной молекуль. Здѣсь имѣють дѣло съ *случаемъ физической изомеріи, основывающемся на метамеріи.*

Гомологичными соединениями называютъ такія соединенія, которыя имѣють соответствующее химическое строеніе при отличіи въ составѣ на nCH_2 . Такъ напр. гомологичны:



или



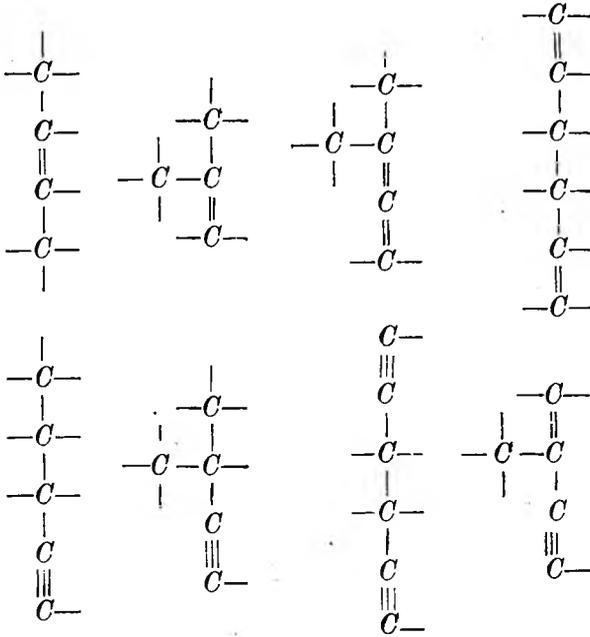
или также кислоты:



19. Углеродистыя соединенія жирнаго ряда или производныя болотнаго газа.

Почти во всѣхъ углеродистыхъ соединеніяхъ жирнаго ряда атомы углерода связаны цѣпеобразно, но цѣпь при этомъ посредствомъ дальнѣйшаго взаимнаго насыщенія единицъ сродства не замыкается въ видѣ кольца. Въ этихъ соединеніяхъ углеродистый атомъ связывается съ другими или непосредственно, или при помощи другихъ углеродистыхъ атомовъ; но эти оба случая не бывають вмѣстѣ, если при непрямомъ соединеніи не обращать вниманія на посредствующіе многоатомные атомы.

Еще может произойти взаимная двойная связь или вообще несколько двойных связей между углеродистыми атомами, точно таким же образом тройная связь, а также может быть комбинация из простой, двойной и тройной связи.



Число свободных единиц сродства B какой-либо группы, состоящая из n углеродистых атомов, или число одноатомных атомов или атомных групп, которые могут быть связаны этими сродствами, простирается по стр. 97 и 98 без изъятия вообще для всех простых взаимных соединений углеродистых атомов до:

$$B = 2 + 2n \dots \dots \dots \text{XVIII}$$

а для являющихся двойных и тройных соединений:

$$B = 2 + 2n - 2b_2 - 4b_3 \dots \text{XIX}$$

20. Углеводороды жирного ряда.

Возможны соединения, которые могут быть включены в нижеследующія формулы, неисчерпаемы по числу. Известны уже в действительности и болѣе изслѣдованныя также уже очень

многочисленны, особенно тѣ, которыя соотвѣтствуютъ первой формѣ и показываютъ слѣдовательно только простую взаимную связь углеродистыхъ атомовъ. Болѣе простыми и много разъ изслѣдованными соединеніями можно признать тѣ тѣла, въ которыхъ всѣ единицы сродства углеродистыхъ атомовъ связаны атомами водорода.

Если же имѣеть мѣсто только простое соединеніе углеродистыхъ атомовъ, то происходятъ углеводороды формы C_nH_{2n+2} , которыя называются параффинами или углеводородами рудниковаго газа (болотнаго газа).

Изъ этихъ углеводородовъ обозначаютъ тѣ, какъ *нормальные*, въ которыхъ одинъ атомъ углерода соединяется только съ двумя другими. Въ прочихъ же одинъ или нѣсколько атомовъ углерода связываются съ тремя или также съ четырьмя другими.

Углеводороды C_nH_{2n+2} рядъ болотнаго газа

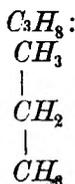
CH_4 , возможное и извѣстное

Метанъ, водородистый метиль, рудниковый или болотный газъ

C_2H_6 возможное и извѣстное

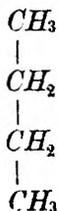


Этанъ, водородистый этиль, диметиль; газъ

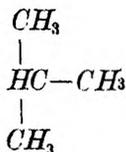


Пропанъ, водородистый пропиль; газъ

C_4H_{10} , два возможныхъ и извѣстныхъ соединенія

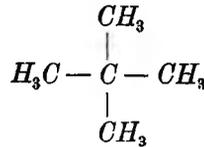
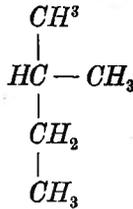
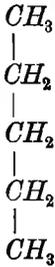


нормальный бутанъ
точ. кип. $+ 1^\circ$



изобутанъ, триметил-
метанъ; газъ, при-
 17° становится жид-
кимъ.

C_5H_{12} , три возможныхъ и известныхъ въ дѣйствительности

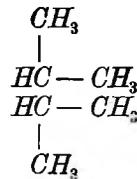
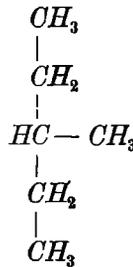
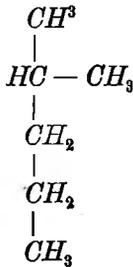
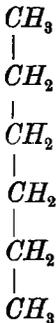


нормал. пентанъ, нормальный водородистый амилъ, этилпропилъ, метилбутилъ
точ. кип. 38^0

изопентанъ, водородистый изоамилъ, этил-изопропилъ; точ. кип. 39^0

тетраметилметанъ

C_6H_{14} , пять возможныхъ и четыре известныхъ

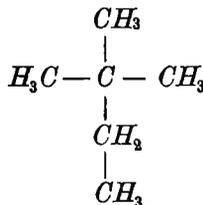


нормальный гексанъ, дипропилъ, этилбутилъ, метиламилъ; точ. кип. 71

α изогексанъ, пропилпропилъ, этил-изобутилъ, метилизоамилъ, пропилдиметилметанъ; точ. кип. 62^0

β изогексанъ дѣтилметилметанъ; еще неизвѣстенъ

диизопропилъ, диметилизобутанъ, диметилизопропилметанъ
точ. кип. 58^0

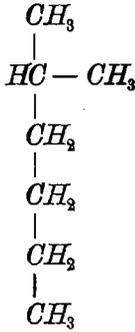


триметилэтилметанъ; точ. кип. 45^0

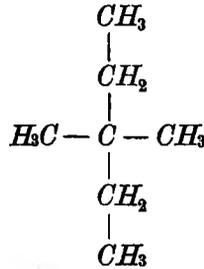
Извѣстное C_7H_{16} , 9 возможныхъ



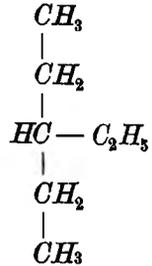
нормальный
гептанъ; точ.
кип. 98°



этилэтоманъ
точ. кип. 98°

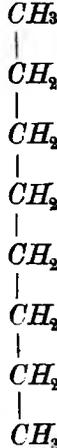


диметилдѣтилманъ
карбодиметилдѣтилъ
точ. кип. 86°

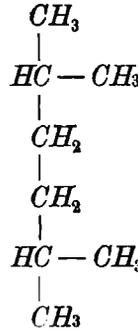


трѣтилманъ
точ. кип. 96°

Извѣстное C_8H_{18} , 18 возможныхъ

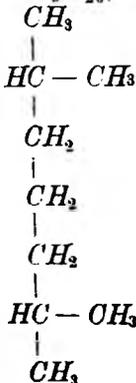


нормальный октанъ точ. кип. 124°

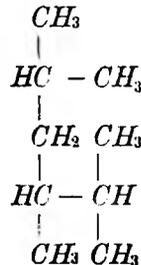


Дибзобутылъ; точ. кип. 109°

Извѣстное C_9H_{20} , 35 возможныхъ

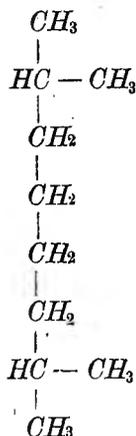


пзобутилэтоманъ; точ.
кип. 132°



пропилдвизпропилъ; точ.
кип. 130°

Извѣстное $C_{10}H_{22}$, 75 возможныхъ



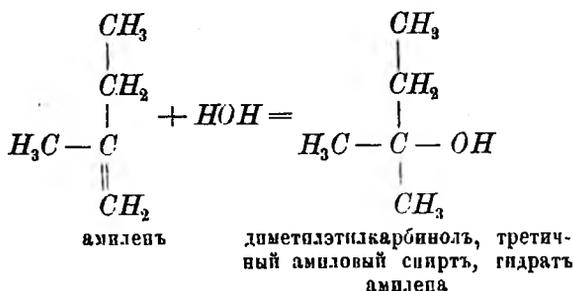
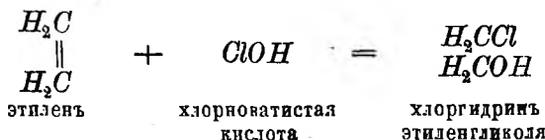
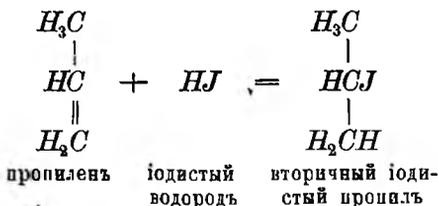
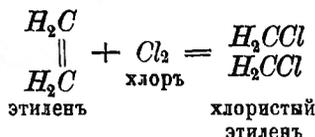
диизоамилъ; тсч. кип. 158°

По вышесказанному перечню возможность изомеріи между углеводородами C_nH_{2n+2} является только при четырехъ атомахъ углерода. Поэтому отъ каждой формулы CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 извѣстно только одно соединеніе. Формулы C_4H_{10} возможны и извѣстны два различныхъ соединенія, формулы C_5H_{12} три возможныхъ и извѣстныхъ, C_6H_{14} пять возможныхъ и четыре извѣстныхъ. Число же возможныхъ изомерій быстро увеличивается съ возвышеніемъ количества углерода: вычислили на примѣръ 159 случаевъ изомеріи для $C_{11}H_{24}$, 357 для $C_{12}H_{26}$, 799 для $C_{13}H_{28}$. Нѣтъ никакой возможности представить ихъ всѣхъ. Поэтому отъ помѣщенныхъ выше членовъ приведены только извѣстные случаи.

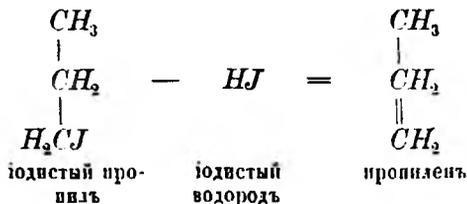
Особенно то обстоятельство имѣетъ громадное значеніе, что у начальныхъ членовъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} ни въ какомъ случаѣ не будутъ извѣстны больше соединеній данныхъ формулъ, если мы только допустимъ для атома углерода четыре равныхъ единицъ средства.

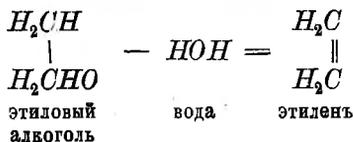
Въ углеводородахъ этиленнаго ряда, олефиновъ C_nH_{2n} принимаютъ однократную двойную связь двухъ углеродистыхъ атомовъ. Эти соединенія являются тогда какъ насыщенные соединенія, т. е. $V = 2 + 2n - 2n - 2 = 0$ (см. стр. 73, уравненіе XVII). Первый членъ CH_2 , не допускающій двойной связи, но какъ бы обладающій двумя свободными единицами средства, до сихъ поръ никакъ образомъ не могъ быть полученъ.

Олефины присоединяютъ къ себѣ легко два одноатомныхъ атома или атомныя группы, послѣ чего имѣетъ мѣсто простая связь всѣхъ углеродистыхъ атомовъ



Изъ галоидныхъ или гидроксильныхъ соединенийъ алкогольныхъ радикаловъ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ можно образовать также углеводороды C_nH_{2n} , отнимая (водородную кислоту) посредствомъ гидрата калия, или воду посредствомъ концентрированной сѣрной кислоты.

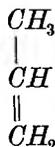




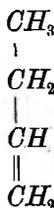
Углеводороды C_nH_{2n} , рядъ этилена



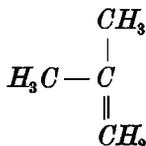
этиленъ, элаиль, масло-
родный газъ



пропиленъ, газъ



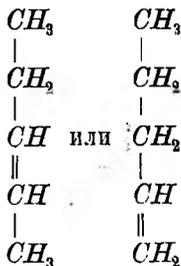
бутиленъ, этил-
виниль; точ.
кип. — 5°



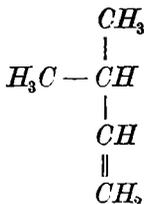
изобутиленъ; точ.
кип. — 6°



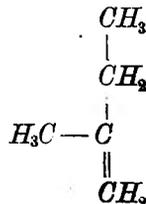
псевдобутиленъ
точ. кип. + 3°



этилпропиленъ; точ.
кип. 36°



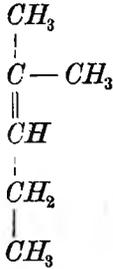
изопропиэтиленъ
точ. кип. 21°



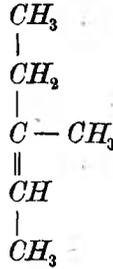
несимметрическій ме-
тилэтилэтиленъ



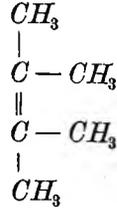
нормальный про-
пиметилэтиленъ
точ. кип. 68°



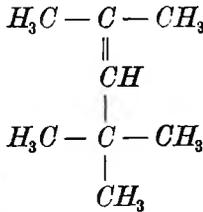
гексилень изъ диме-
тилопиридикривнола
точ. кип. 66°



гексилень изъ ди-
этилметилкарбинола
точ. кип. 70°



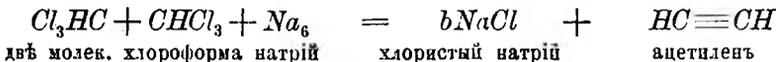
тетраметилэтиленъ
точ. кип. 73°



дизобутиленъ; точ. кип. 102°

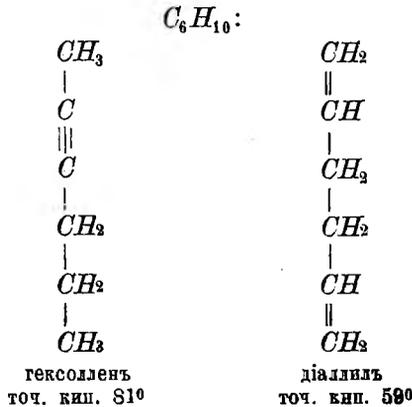
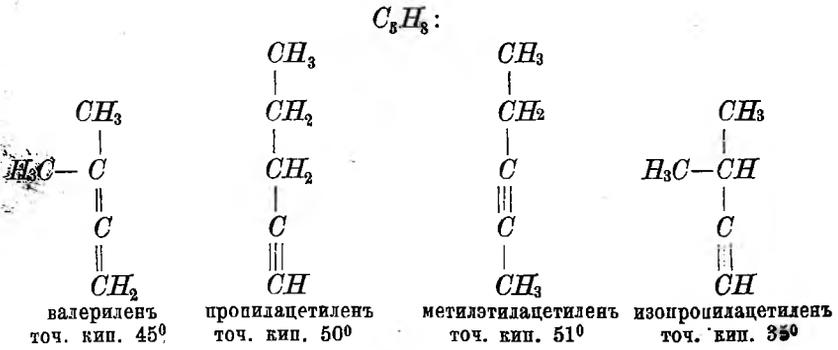
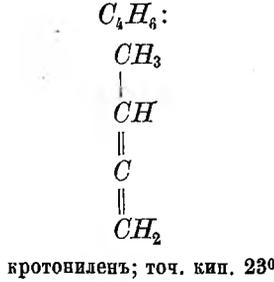
Для слѣдующихъ членовъ этиленнаго ряда C_nH_{2n} строеніе ихъ не настолько еще изслѣдовано, чтобы можно было обозначить структурную формулу.

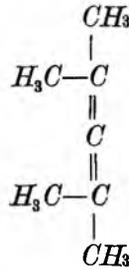
Углеводороды C_nH_{2n-2} содержатъ въ себѣ два атома углерода, соединенныхъ посредствомъ тройной связи, или два раза посредствомъ двойной связи. Что въ первомъ членѣ, въ ацетиленѣ C_2H_2 , къ каждому атому углерода примыкаетъ атомъ водорода, можно ясно видѣть изъ слѣдующаго способа образованія:



Такимъ образомъ и здѣсь выступаетъ уже раньше на стр. 80 изложенное стремленіе къ такому расположенію данныхъ атомовъ, которое соотвѣтствуетъ по возможности полнымъ взаимнымъ насыщеніямъ существующихъ единицъ сродства, между тѣмъ какъ воображаемы конституціонныя формулы $= C = CH_2$ и $\equiv C - C_1H_2$ исключены.

Углеводороды C_nH_{2n-2} , ряд ацетилена



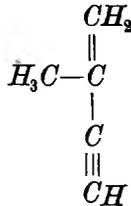


гептиленъ
точ. кип. 107°

диметилаалленъ
точ. кип. 70°

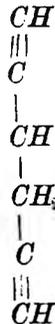
Изъ углеводородовъ C_nH_{2n-4} только валиленъ C_5H_8 точно извѣстенъ. Приписываютъ этому соединенію однократную тройную и однократную двойную связь между каждыми двумя атомами углерода. Поэтому число единицъ сродства этой группы C_3 , которая только соединяется съ атомами водорода, будетъ по стр. 103 уравненіе XVII

$$B = 2 + 25 - 21 - 4 \cdot 1 = 6$$



валиленъ
точ. кип. 50°

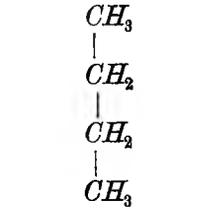
Знаютъ также углеводородъ C_nH_{2n-6} принадлежащій къ жирному ряду, именно динпропаргиль C_6H_6 , который изомеренъ съ ниже рассматриваемымъ бензоломъ. Этому приписываютъ двукратную тройную связь между каждыми двумя атомами углерода



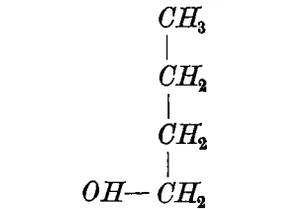
динпропаргиль точ. кип. 85°

21. Спирты жирнаго ряда.

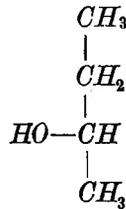
Еще больше числа возможных углеводородовъ будетъ число получаемыхъ соединенийъ, если на мѣсто водорода будетъ какой либо другой элементъ или атомная группа. Такъ напримѣръ, углеводородамъ C_nH_{2n+2} соответвуютъ хлориды $C_nH_{2n+1}Cl$ и спирты $C_nH_{2n+1}OH$. Начиная съ C_3 и далѣе изъ каждаго углеводорода происходятъ два, или большее число различныхъ соединенийъ. Каждый изъ обоихъ изомерныхъ углеводородовъ—нормальный бутанъ и изобутанъ—образуютъ два различныхъ одноатомныхъ жирныхъ спирта, въ которыхъ атомъ водорода замѣщается гидроксиломъ OH :



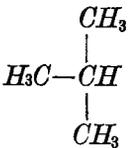
нормальный бутанъ



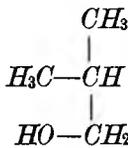
нормальный первичный бутановый спиртъ



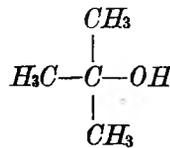
метилэтилкарбинолъ нормальный вторичный бутановый спиртъ.



изобутанъ триметилметанъ.



бутановый спиртъ броженія первичный изобутановый спиртъ

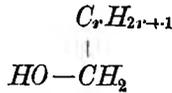


триметилкарбинолъ третичный бутановый спиртъ

Число же соответствующихъ данному углеводороду спиртовъ конечно увеличивается съ увеличеніемъ числа атомовъ углеродовъ, содержащихся въ молекулѣ, такъ какъ съ этимъ числомъ растеть и число различныхъ мѣстъ, въ которыхъ атомъ водорода H можетъ замѣщаться атомомъ гидроксила OH . Слѣдующій перечень спиртовъ по формулѣ $C_nH_{2n+2}O$ ограничивается дѣйствительно известными случаями. Изъ названій вышеприведенныхъ спиртовъ можно видѣть, что послѣдніе бываютъ первичные, вторичные и третичные, смотря по мѣсту, занимаемому гидроксиломъ OH .

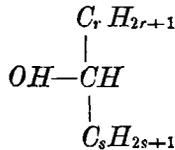
Въ первичныхъ спиртахъ $C_nH_{2n+2}O$ гидроксилъ OH примыкаетъ къ тому атому углерода, который приходитъ въ связь только съ однимъ атомомъ углерода, но притомъ съ двумя атомами водорода.

Поэтому мы можемъ строение первичныхъ спиртовъ, если только предположить $n = r + 1$ выразить посредствомъ общей структурной формулы:

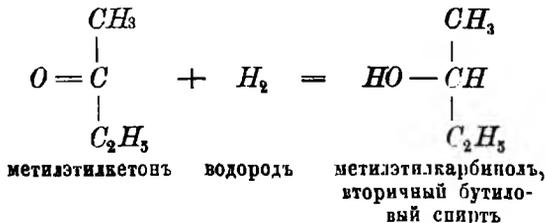
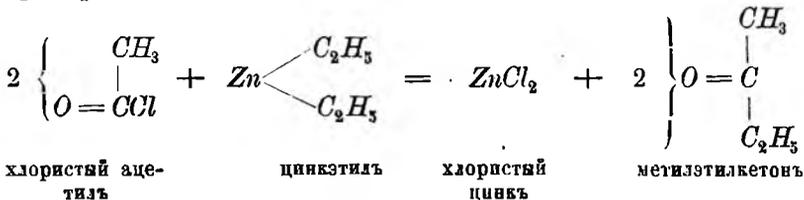


Изъ всѣхъ этихъ первичныхъ спиртовъ мы считаемъ тѣ за *нормальными*, у которыхъ ни одинъ атомъ углерода не приходитъ въ связь болѣе чѣмъ съ двумя другими атомами углерода.

Во вторичныхъ спиртахъ $C_nH_{2n+2}O$ гидроксилъ примыкаетъ къ тому атому углерода, который приходитъ въ связь съ двумя другими атомами углерода и только съ однимъ атомомъ водорода. Поэтому строение вторичныхъ спиртовъ, положивъ $n = r + s + 1$, мы можемъ выразить посредствомъ слѣдующей структурной формулы:

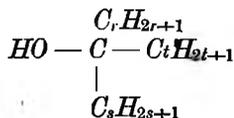


За это строение вторичныхъ спиртовъ говоритъ между прочимъ способъ образования, выраженный посредствомъ слѣдующаго примѣра:

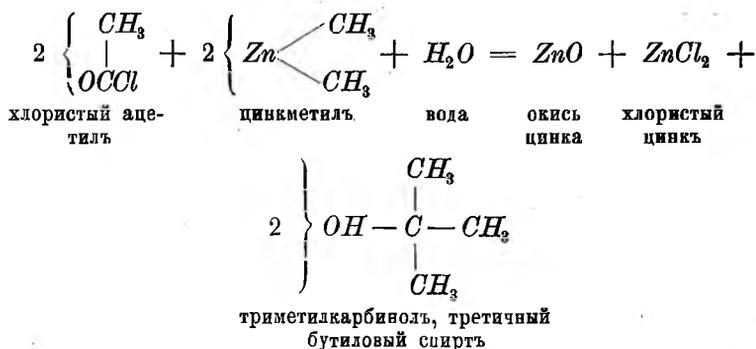


Въ третичныхъ спиртахъ $C_nH_{2n+2}O$ гидроксилъ примыкаетъ къ тому атому углерода, который приходитъ въ связь съ *тремя* другими атомами углерода и поэтому ни съ однимъ атомомъ водорода.

Строение третичныхъ спиртовъ мы можемъ, положивъ $n=s+t+1$, выразить посредствомъ слѣдующей общей структурной формулы:



За это строение третичныхъ спиртовъ говорить также между прочимъ способъ образования, какъ видно изъ слѣдующаго примѣра:



Одноатомные жирные спирты $C_nH_{2n+2}O$ извѣстнаго строения:



метильный спиртъ; точ. кип. 66°



этильный спиртъ; точ. кип. 78°

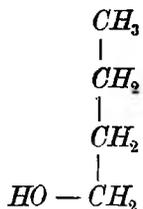


первичный пропиловый спиртъ
точ. кип. 97,4°

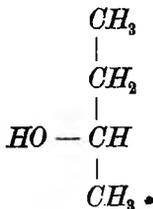


вторичный пропиловый спиртъ,
изопропиловый спиртъ, диметил-
карбиноль; точ. кип. 93°

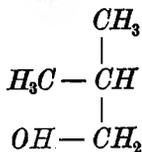
$C_4H_{10}O$:



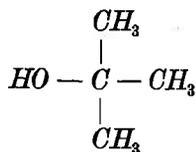
нормальный
первичный бу-
тильный спирт
точ. кип. 117°



норм. вторичный
бутильный спирт,
метилэтилкарби-
ноль; точ. кип.
97°

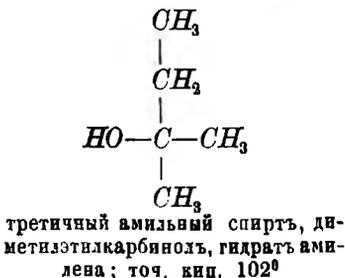
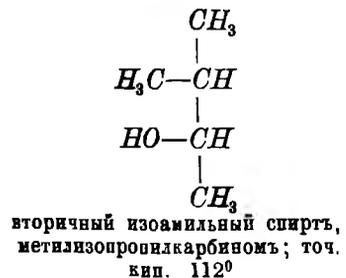
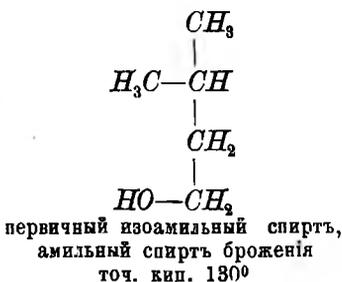
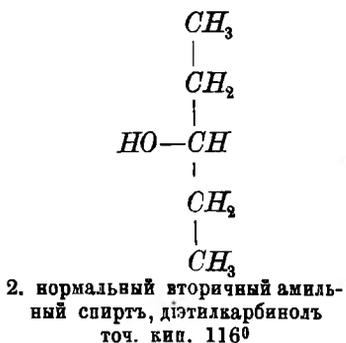
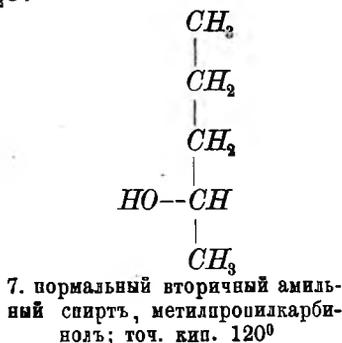
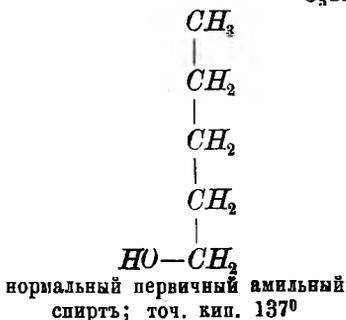


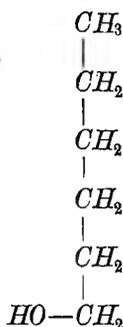
первичный изобу-
тильный спирт,
бутильный спирт
брожения; точ.
кип. 108°



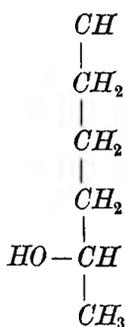
третичный бутильный
спирт; триметилкар-
биноль псевдобутиль-
ный спирт; точ.
кип. 83°

$C_5H_{12}O$.

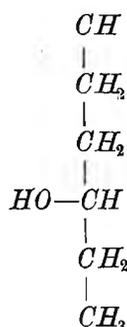




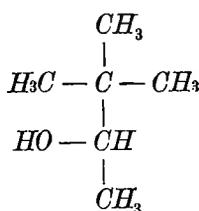
нормальный первичный гексильный спирт, каприловый спирт; точ. кип. 157°



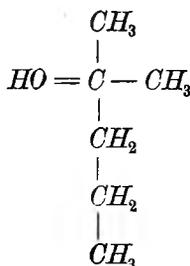
1. нормальный вторичный гексильный спирт метилбутилкарбиноль; точ. кип. 137°



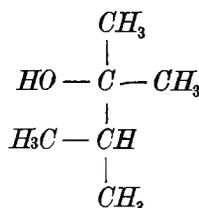
2. нормальный вторичный гексильный спирт, этилпропилкарбиноль; точ. кип. 134°



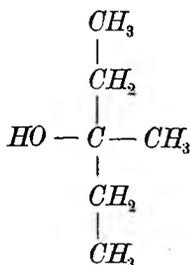
пинакольный спирт
точ. кип. 120°



диметилпропилкарбиноль; точ. кип. 115°

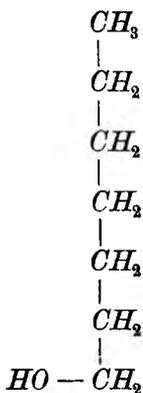


диметилизопропилкарбиноль; точ. кип. 112°

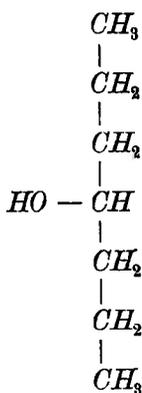


метилдизтилкарбиноль
точ. кип. 120°

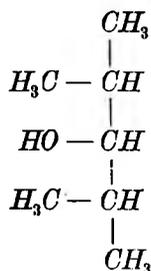
$C_7H_{16}O$:



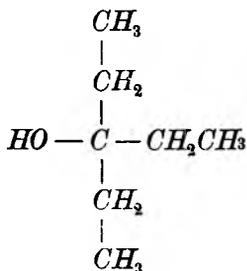
нормальный первичный
гептильный спирт, энанти-
льный спирт; точ.
квд. 176°



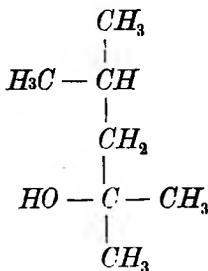
дипропилкарбиноль, нор-
мальный вторичный геп-
тильный спирт; точ.
квд. 149°



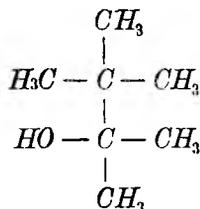
дизопропилкарбиноль
точ. кип. 131°



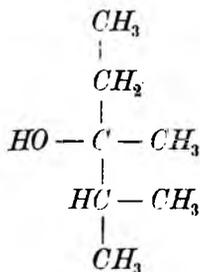
триэтилкарбиноль
точ. кип. 141°



диметилизобутилкарбиноль
точ. кип. 130°

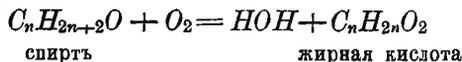
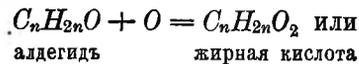


пентаметилэтоль
точ. кип. 130°

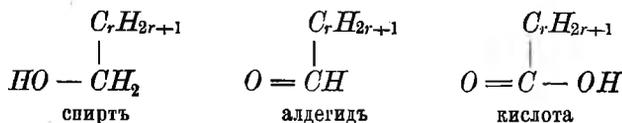


метилэтилзопропилкарбиноль
точ. кип. 119°

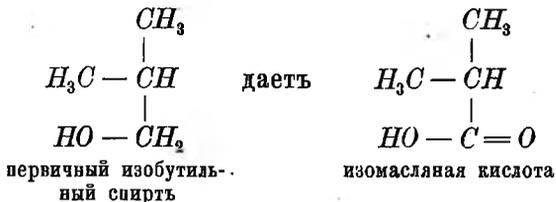
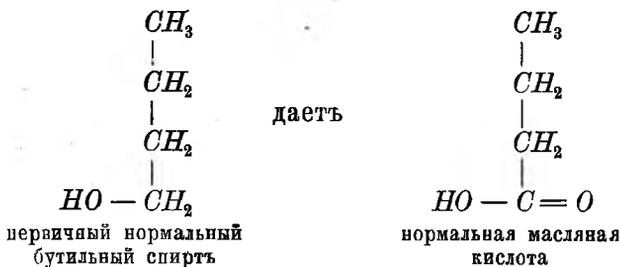
Черезъ дальнѣйшее окисленіе алдегиды, образовавшіеся изъ спиртовъ, потерявшихъ два атома водорода, присоединяютъ къ себѣ еще атомъ кислорода и образуютъ такъ называемыя *жирныя кислоты*.



Отношеніе первичныхъ спиртовъ къ алдегидамъ и жирнымъ кислотамъ ихъ можно выразить посредствомъ слѣдующихъ конституціонныхъ формулъ, если только обозначить $n = r + 1$:



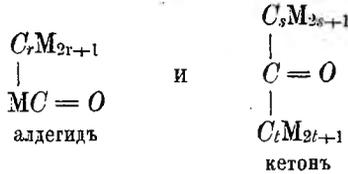
При окисленіи первичныхъ спиртовъ всѣ вмѣстѣ углеродистые атомы переходятъ нераздѣльно въ одну только кислоту. Напр.:



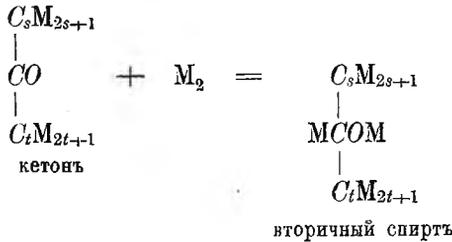
Кислоты содержатъ такимъ образомъ одноатомную группу $HO - \overset{|}{C} = O$, которую называютъ карбоксилемъ.

Вторичные спирты теряютъ при медленномъ окисленіи точно такимъ же образомъ водородъ и переходятъ въ кетоны, которые

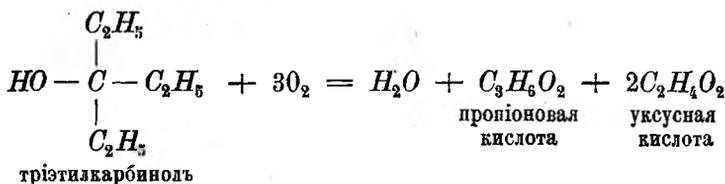
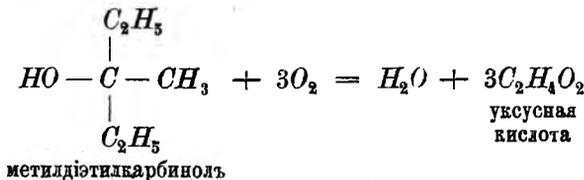
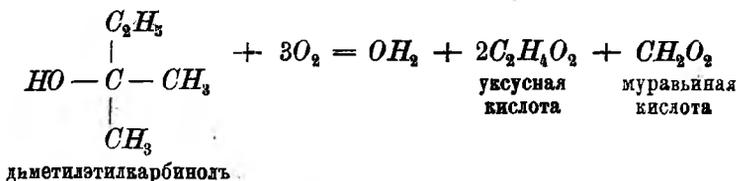
изомерны будутъ алдегидамъ. Если $n = r + 1 = s + t + 1$, то тогда изомерны будутъ



При дѣйствии водорода въ моментъ выдѣленія образуются также обратно изъ кетоновъ вышесказанные вторичные спирты.



При дальнѣйшемъ окисленіи кетоны распадаются на кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода. Диметилкетонъ даетъ уксусную и муравьиную кислоты. Вообще, при окисленіи остается въ соединеніи самый меньшій спиртовый радикалъ съ атомомъ углерода карбонила $C=O$, а другой окисляется самъ по себѣ. Третичные спирты распадаются точно такимъ же образомъ при окисленіи на кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода. При окисленіи третичныхъ молекулъ одинъ изъ спиртовыхъ радикаловъ, находящихся въ составѣ частицы, и если они не одинаковы, то простѣйшій изъ нихъ, остается въ соединеніи съ атомомъ углерода, связывавшимъ три радикала, и даетъ кислоту $C_{t+1} M_{2(t+1)} O_2$. Каждый изъ обоихъ другихъ радикаловъ самъ по себѣ окисляется и оба, если только они были первичными, даютъ также кислоты съ равнымъ содержаніемъ углерода C_s и C_r именно $C_s M_{2s} O_2$ и $C_r M_{2r} O_2$. Въ тѣхъ же случаяхъ, гдѣ получается муравьиная кислота, образуется также посредствомъ дальнѣйшаго окисленія послѣдней углекислота и вода.



Этотъ законъ явленій, происходящихъ при окисленіи третичныхъ спиртовъ, можно объяснить слѣдующимъ образомъ: сперва отдѣляется при окисленіи одинъ изъ радикаловъ спирта, хотя онъ, въ случаѣ если радикалы не равны между собой, будетъ съ большимъ содержаніемъ углерода $\text{C}_r\text{H}_{2r+1}$ и даетъ соответственныя кислоты $\text{C}_r\text{H}_{2r}\text{O}_2$. А оба оставшіеся даютъ вмѣстѣ съ связующимъ ихъ углеродомъ ацетонъ $\text{O} = \text{C} - \text{C}_s\text{H}_{2s+1}$. При дальнѣйшемъ окисле-

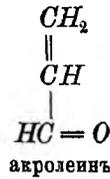
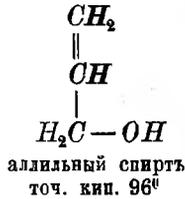
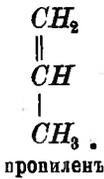


ній по вышесказанному закону на стр. 129 изъ ацетона образуются обѣ кислоты $\text{C}_{t+1}\text{H}_{2(t+1)}\text{O}_2$ и $\text{C}_s\text{H}_{2s}\text{O}_2$.

За такой взглядъ на явленіе говоритъ также наблюденное замѣненіе ацетоновъ при медленномъ окисленіи третичныхъ спиртовъ.

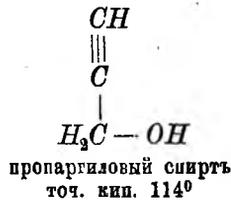
Одноатомный спиртъ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

Трехъатомный радикаль глицериль C_3H_5 (см. стр. 75) въ глицеринѣ, въ которомъ атомы углерода соединены простой связью, переходитъ въ одноатомный радикаль аллиль C_3H_5 аллильнаго спирта $\text{H}_5\text{C}_3 - \text{OH}$, который болѣе всего извѣстенъ изъ всѣхъ спиртовъ $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, если замѣнить одну простую связь двойной. Аллиловому спирту соответствуетъ алдегидъ, акролеинъ, а также акрильная кислота въ то время, какъ онъ самъ соответствуетъ пропилену



Одноатомный спиртъ $C_nH_{2n-2}O$

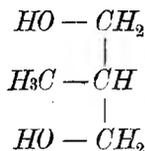
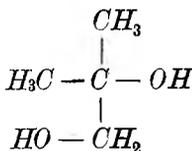
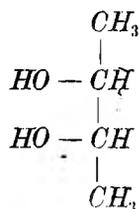
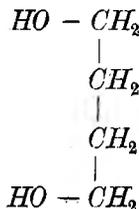
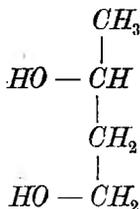
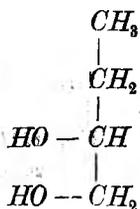
Единственно известный спиртъ этой формулы будетъ пропаргиловый спиртъ H_3C_3-OH , который соотвѣтствуетъ аллилену



Двуатомные спирты $C_nH_{2n+2}O_2$ — гликоли.

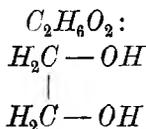
Атомныя группы входятъ при простой связи углеродистыхъ атомовъ, какъ двуатомные радикалы: $V = 2 + 2n - 2n = 2$. Равно какъ одноатомнымъ радикаламъ C_nH_{2n+1} соотвѣтствуютъ одноатомные спирты $C_nH_{2n+2}O$, точно также двуатомнымъ радикаламъ C_nH_{2n} соотвѣтствуютъ двуатомные спирты, — $C_nH_{2n} \left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right\}$ гликоли. Или рав-

но какъ изъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} посредствомъ однократнаго замѣщенія водорода H гидроксиломъ OH образуются одноатомные спирты $C_nH_{2n+2}O$, точно такимъ же образомъ образуются изъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} посредствомъ замѣщенія двухъ атомовъ водорода H_2 двумя гидроксилами $(OH)_2$ гликоли $C_nH_{2n+2}O_2$. Первый членъ $H_2C(OH)_2$ ряда гликолей $H_{2n}C_n(OH)_2$ не известенъ, хотя не было недостатка въ изслѣдованіяхъ для полученія его. А также изъ различныхъ изомерныхъ гликолей, число которыхъ увеличивается вмѣстѣ съ возвышеніемъ числа углеродовъ, получено относительно также малое количество. Такъ, напримѣръ, уже при четырехъ атомахъ углерода, слѣдовательно, при формулѣ $H_8C_4(OH)_2$, можно образовать шесть гликолей:

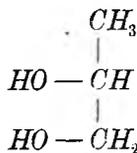


изъ воихъ, какъ это видно по нижеслѣдующему перечню приведенныхъ соединений, только четыре извѣстны; между тѣмъ какъ все далѣе число возможныхъ соединений быстро увеличивается, число же извѣстныхъ уменьшается.

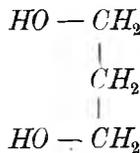
Двуатомные спирты $C_nH_{2n+2}O_2$, гликоли съ извѣстнымъ строеніемъ



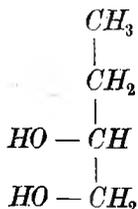
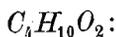
этиленгликоль; точ. кип. 197°



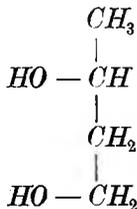
пропиленгликоль, α = окси-
пропильный спиртъ; точ.
кип. 188°



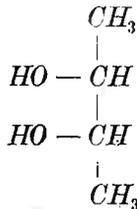
триметиленгликоль, β = окси-
пропильный спиртъ; точ.
кип. 216°



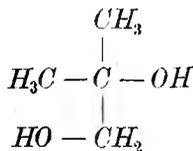
α = оксибутиль-
ный спиртъ
точ. кип. 191°



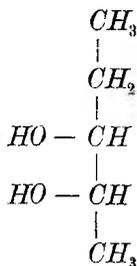
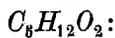
β = оксибутильный
спиртъ; точ. кип.
204°



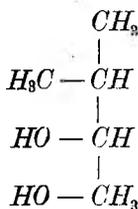
псевдобутилен-
гликоль; точ.
кип. 184°



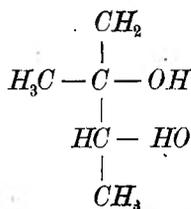
α = изобутиленгли-
коль; точ. кип. 177°



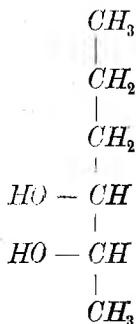
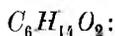
нормальный амилен-
гликоль; точ. кип.
187°



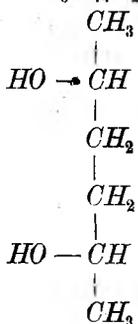
α = изоамиленгликоль,
изопропилампилевгликоль
точ. кип. 201°



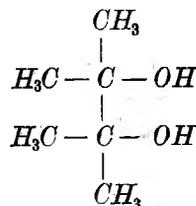
β = изоамиленгликоль три-
метилэтиленгликоль; точ.
кип. 177°



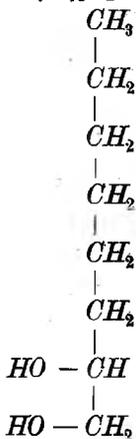
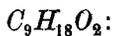
нормальный гексилен-
гликоль; точ. кип. 207°



диаллидгидратъ
точ. кип. 214°



пинаконъ; точ. кип. 171°
точка плавления 36°



октиленгликоль; точ. кип. 237°.

Изъ двуатомныхъ спиртовъ, гликолей, образуются два ряда кислотъ:

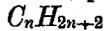


Атомность опредѣляется по числу гидроксильныхъ OH , основность же по числу данныхъ карбоксильныхъ $O = C - OH$

Трехатомные жирные спирты $C_nH_{2n+2}O_3$

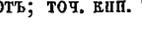
Единственный трехатомный жирный спиртъ съ трехатомнымъ радикаломъ C_nH_{2n-1} будетъ глицеринъ $H_3C_3 \equiv (OH)_3$. Онъ показываетъ посредствомъ слѣдующихъ структурныхъ формулъ известныя отношенія къ ниже рассматриваемымъ соединеніямъ:

Углеводороды



пропанъ

Одноатомные жирные спирты

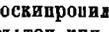
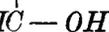


первичный пропиловый спиртъ; точ. кип. 97,4°

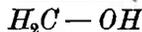


вторичный пропиловый спиртъ, диметилкарбинолъ; точ. кип. 93°

Двуатомные жирные спирты

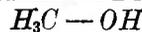


пропиленгликоль
 α = оксипропиловый спиртъ; точ. кип. 188°



триметиленгликоль,
 β = оксипропиловый спиртъ; точ. кип. 216°

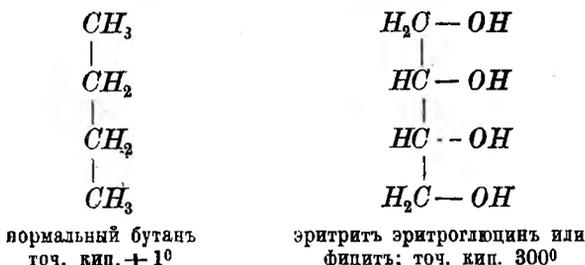
Трехатомный жирный спиртъ



глицеринъ; точ. кип. 290°

Четырехатомные жирные спирты $C_nH_{2n+2}O_4$

Изъ этихъ формъ извѣстенъ только эритритъ $H_6C_4(OH)_4$, которому приписали строение, соответственное нормальному бутану



Шестиатомные жирные спирты $C_nH_{2n+2}O_6$.

Извѣстно три изомерныхъ спирта состава $H_8C_6(OH)_6$, маннитъ, дульцитъ, и сорбитъ. Послѣдній содержитъ половину молекулы воды. Болѣе близкое строение не изслѣдовано. Радикаль C_6H_8 имѣетъ свободныя единицы сродства $B = 2 + 2.6 - 8 = 6$, а поэтому онъ въ состоянii удерживать шесть гидроксильныхъ.

22. Кислоты жирнаго ряда.

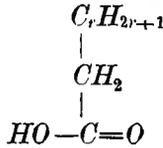
Характернымъ признакомъ кислотъ служить присутствiе карбоксила

$HO - \overset{|}{C} = O$ въ соединенii. Онъ обладаетъ одной только свободной единицей сродства. Вслѣдствiе этого онъ можетъ приходить въ связь съ однимъ только атомомъ углерода и долженъ быть такимъ образомъ конечнымъ членомъ цѣпи. Образуюсь въ срединѣ цѣпи, онъ разрываетъ ее и тогда получаютъ продукты распада, какъ на примѣръ при окисленii кетоновъ (смотри стр. 194 и 195).

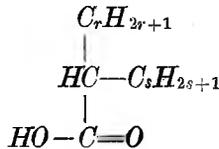
Вышеупомянутымъ признакомъ, служащимъ для отличiя между собою спиртовъ, мы можемъ также воспользоваться для отличiя кислотъ первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ.

Въ первичныхъ кислотахъ $C_nH_{2n}O_2$ группа карбоксила $HO - \overset{|}{C} = O$ примыкаетъ къ тому атому углерода, который приходить въ связь, только съ *однимъ* другимъ атомомъ углерода.

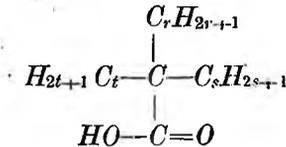
Строение первичных кислот, если только обозначить $n = r + 2$ можно выразить посредством общей структурной формулы



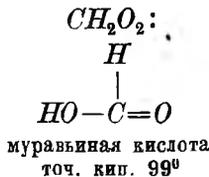
Изъ всѣхъ этихъ первичныхъ кислотъ мы можемъ тѣ считать за *нормальные* въ которыхъ ни одинъ атомъ углерода не соединяется болѣе, чѣмъ съ двумя другими атомами углерода. Во вторичныхъ кислотахъ $C_n H_{2n} O_2$ группа карбоксила $H O - C = O$ примыкаетъ къ тому атому углерода, который приходитъ въ связь съ *двумя* другими атомами углерода строение вторичныхъ кислотъ, если только обозначить $n = r + s + 2$, можно обозначить посредствомъ слѣдующей общей структурной формулы

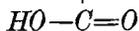


Въ третичныхъ кислотахъ $C_n H_{2n} O_2$ группа карбоксила $H O - C = O$ примыкаетъ къ тому атому углерода, который приходитъ въ связь съ *тремя* другими атомами углерода. Строение третичныхъ кислотъ выражаютъ, если только обозначить $n = r + s + t + 2$, посредствомъ слѣдующей общей структурной формулы.



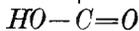
Одноосновныя одноатомныя кислоты $C_n H_{2n} O_2$ извѣстнаго строения





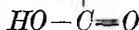
уксусная кислота

точ. кип. 118°



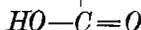
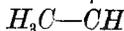
пропионовая кислота

точ. кип. 141°



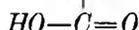
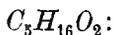
нормальная масляная

кислота точ. кип. 163°



изомаслянная кис-

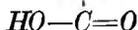
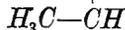
лота; точ. кип. 154°



нормальная валерия-

новая кислота; точ.

кип. 184°

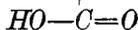
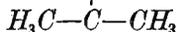


обыкновенная вале-

рияновая кислота,

изопропилуксусная

кислота; точ. кип. 175°

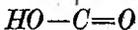
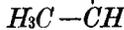


триметилуксусная ки-

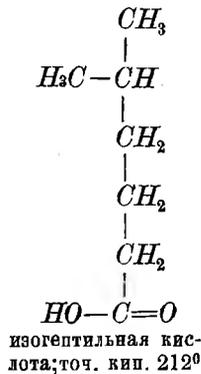
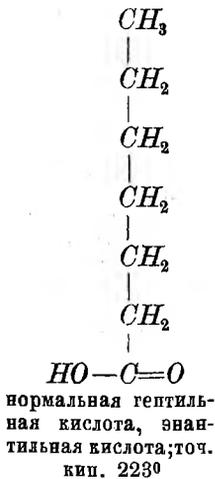
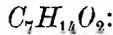
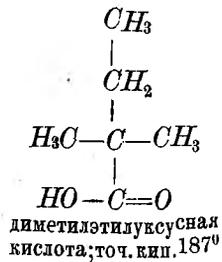
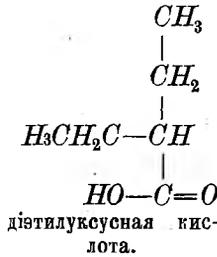
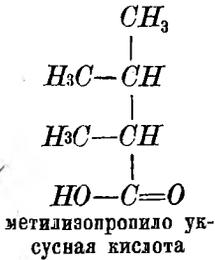
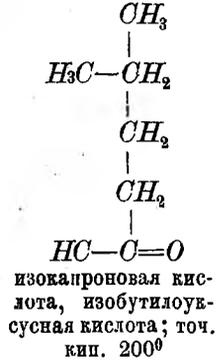
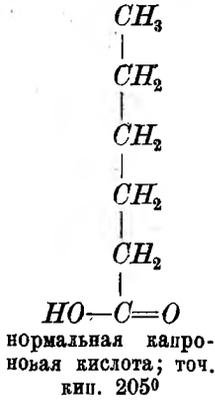
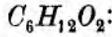
слота, пивалиновая

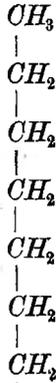
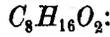
кислота; точка плавл.

35°, точ. кип. 164°

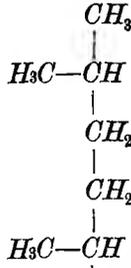


не получено

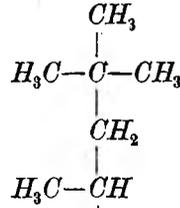




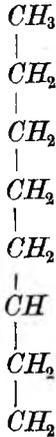
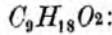
нормальная октиль-
ная кислота; точка
плав. 16° , точ. кип.
 236°



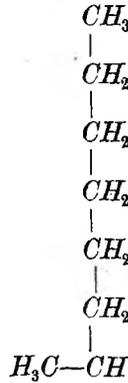
изооктильная кислота



октильная кислота
изъ изобутильной
кислоты

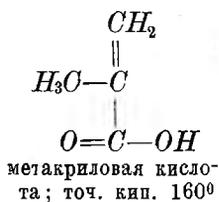
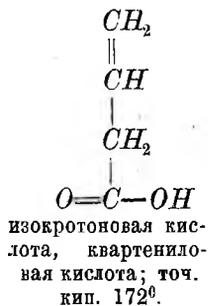
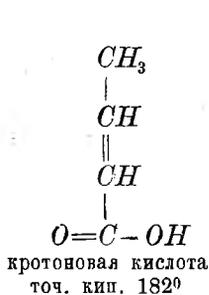
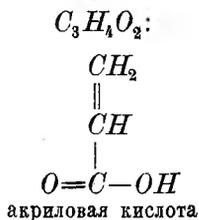


нормальная нониль-
ная кислота, пелар-
говая; точ. плав.
 12° точ. кип. 253°

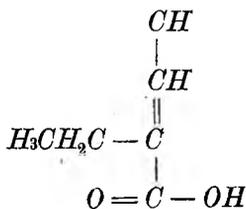
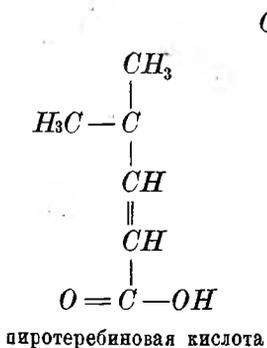
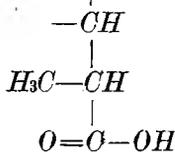


изононильная кисло-
та; точ. плав. 245°

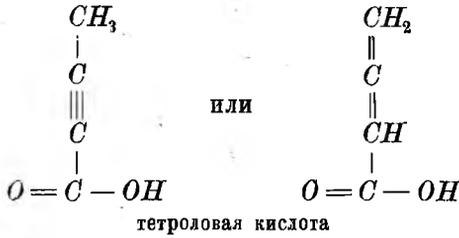
Одноосновные одноатомные кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ известного строения



ИЛИ



Одноосновные одноатомные кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$

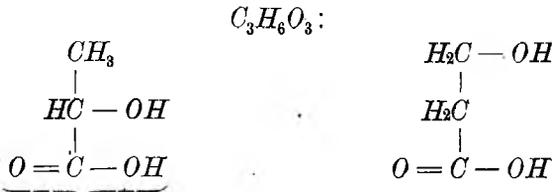


Для установления структурных формул высших членов — сорбиновой, пальмитоловой, стеароловой, бегеноловой кислот мы не имеем достаточных данных.

Одноосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n}O_3$ известного строения



Оксиуксусная кислота

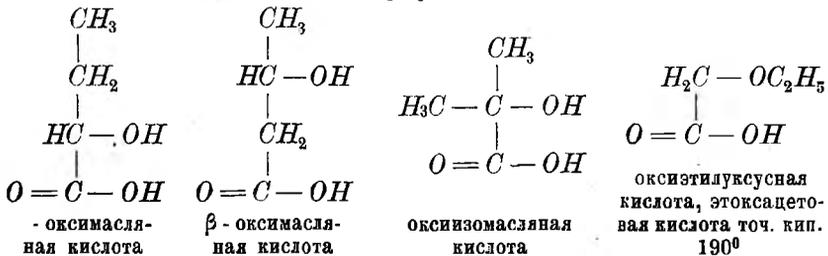


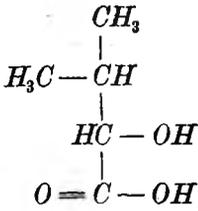
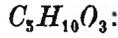
молочная кислота
брожения, недъятельная этилидено-молочная кислота

парамолочная кислота; дъятельная этилидено-молочная кислота

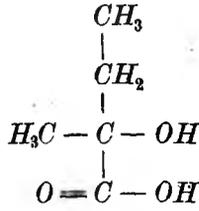
гидракриловая кислота
этилено-молочная кислота

объ только физически изомерны (см. стр. 108).

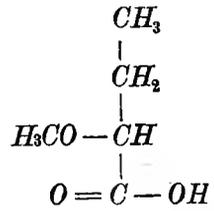




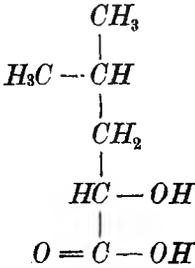
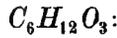
ОКСИВАЛЕРІЯНОВАЯ
КИСЛОТА



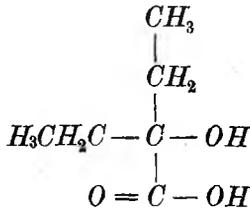
ЭТОМЕТОКСАЛОВАЯ
КИСЛОТА



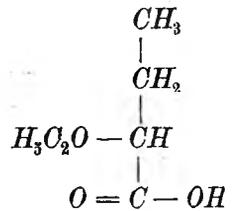
МЕТИЛОКСИМАСЛЯНАЯ
КИСЛОТА



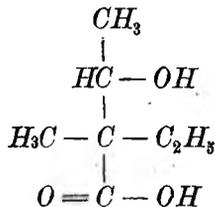
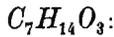
ЛЕЙЦИНОВАЯ
КИСЛОТА



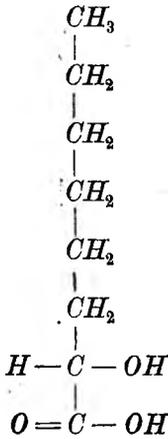
ДИЭТОКСАЛОВАЯ КИСЛОТА



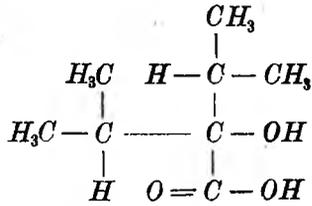
ЭТИЛОКСИМАСЛЯНАЯ
КИСЛОТА



АЛЬФАЭТИЛМЕТИЛБЕТАОКСИМАСЛЯНАЯ
КИСЛОТА

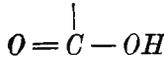
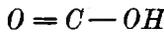
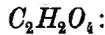


оксикаприловая кислота

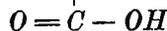
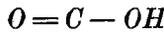


оксизоприловая кислота
дизпропоксаловая кислота

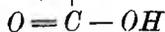
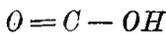
Двуосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-2}O_4$ известного строения



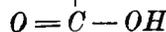
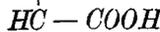
щавелевая кислота



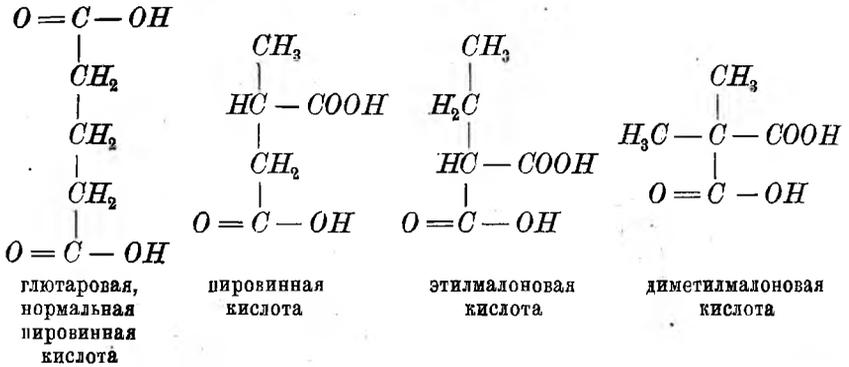
малоновая кислота



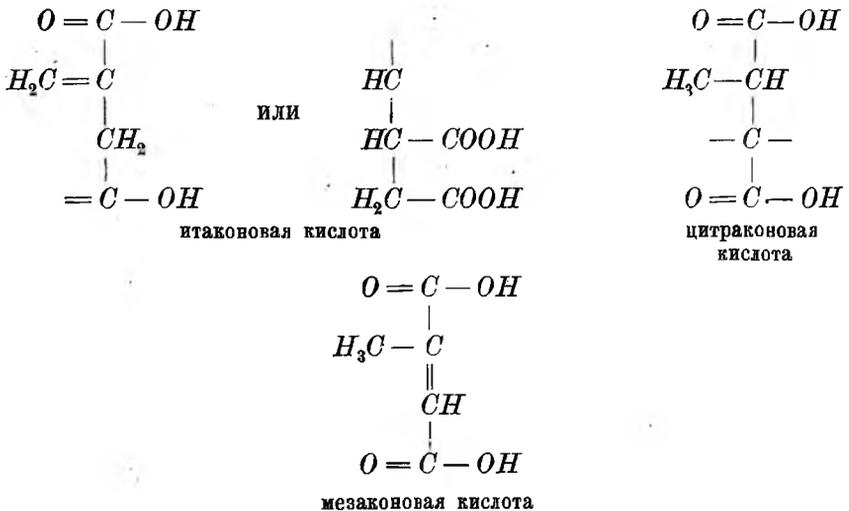
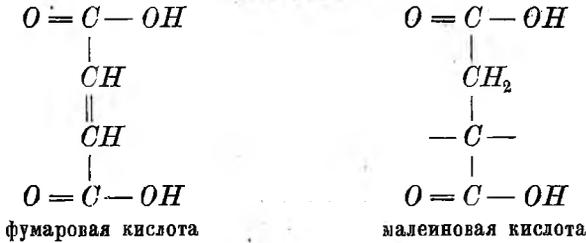
янтарная кислота, эти-
леноянтарная кислота



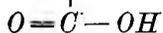
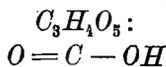
изоянтарная кислота, эти-
лиденоянтарная кислота



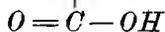
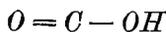
Двуосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-4}O_4$ известного строения



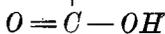
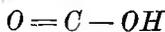
Двуосновныя трехатомныя кислоты $C_nH_{2n-2}O_5$ известнаго строения



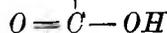
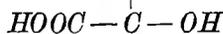
тартроновая кислота



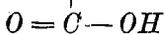
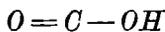
яблочная кислота, окси-
ятарная кислота



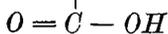
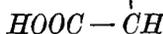
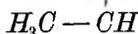
оксипировинная кислота



изояблочная кислота



оксиглютаровая кислота



диатеребиновая кислота

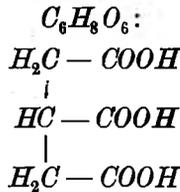
Двуосновныя трехатомныя кислоты $C_nH_{2n-4}O_5$.

Принадлежатъ сюда кислоты — оксималеиновая кислота

$H_2C \left\{ \begin{array}{l} (OH) \\ (COOH)_2 \end{array} \right.$ и обѣ изомерныя окситаконовые и оксипитрако-

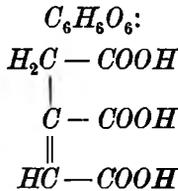
новыя кислоты $H_3C_3 \left\{ \begin{matrix} (OH) \\ (COOH)_2 \end{matrix} \right.$ образуются, какъ это видно на стр. 104 по ихъ структурнымъ формуламъ, изъ вышеприведенныхъ кислотъ посредствомъ замѣщенія атома водорода группой гидроксила.

Трехосновныя трехатомныя кислоты $C_n H_{2n-4} O_6$



трикарбаллиловая кислота

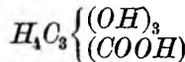
Трехосновныя трехатомныя кислоты $C_n H_{2n-6} O_6$



аконитовая кислота

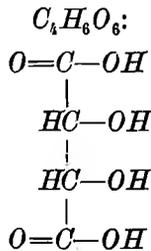
Ацеконитовая же кислота, которая изомерна съ аконитовой кислотой, до сихъ поръ еще не изслѣдована.

Одноосновныя четырехатомныя кислоты $C_n H_{2n} O_5$

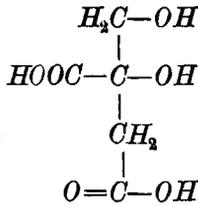


эритроглициновая кислота

Двуосновныя четырехатомныя кислоты $C_n H_{2n-2} O_6$



винная кислота

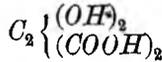


?

итавиновая кислота

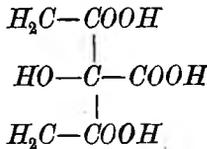
цитравинная кислота

Двуосновныя четырехатомныя кислоты $C_n H_{2n-4} O_6$



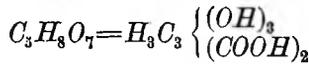
диоксималеиновая кислота

Трехосновныя четырехатомныя кислоты $C_n H_{2n-4} O_7$



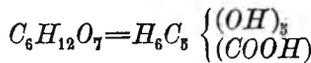
лимонная кислота

Двуосновныя пятиатомныя кислоты $C_n H_{2n-2} O_7$

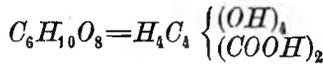


виолосорбиновая кислота

Одноосновныя шестиатомныя кислоты $C_n H_{2n} O_7$



глюконовая кислота и маннитовая кислота



сахарная кислота и слизевая кислота

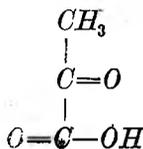
Кетоно-кислоты. Кетоно-кислоты содержатъ кромѣ группы карбоксила и еще группу карбонила CO . Онѣ соединяють въ себѣ какъ свойства кислотъ, такъ и кетоновъ (смот. стр. 129). Водородъ въ

моментъ выдѣленія обращаетъ группу $\begin{array}{c} | \\ C=O \\ | \end{array}$ въ $\begin{array}{c} | \\ \text{HC}-\text{OH} \\ | \end{array}$ и обра-

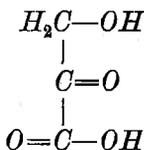
зуетъ соответственныя оксикислоты. Нѣкоторыя кетоно-кислоты

неизвѣстны въ свободномъ состояніи, но за то извѣстны въ формѣ этиловыхъ эфировъ.

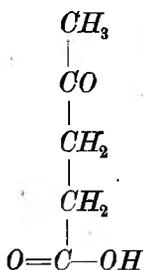
Кетоны кислоты.



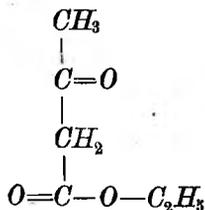
пировиноградная кислота



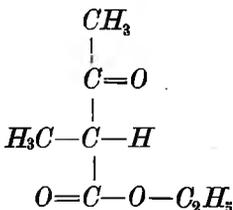
карбацетоксильная кислота



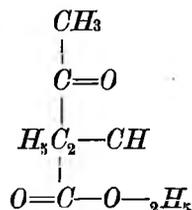
левулиновая кислота
ацетопропионовая кислота



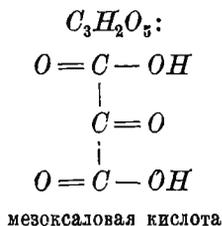
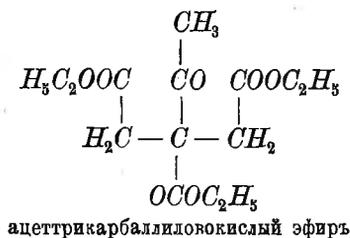
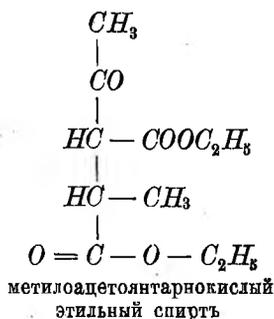
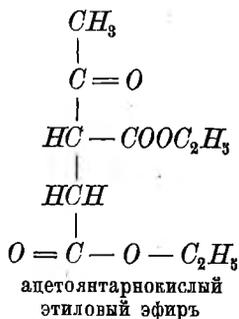
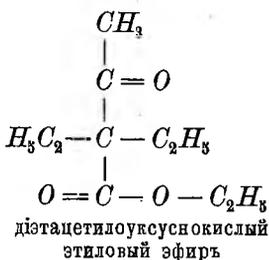
ацетилоуксусный
этиловый эфиръ
ацетилоуксусно ки-
слый эфиръ



метацетилоуксусноки-
слый этиловый эфиръ.



этацетилоуксусно-
кислый этиловый эфиръ.



Нижеслѣдующее сопоставленіе разсматриваемыхъ соединеніе съ тремя атомами углерода въ краткомъ обзорѣ выясняетъ отношенія кислотъ жирной группы къ спиртамъ и углеводородамъ

Прежде всего извѣстны слѣдующіе углеводороды съ тремя атомами углерода.

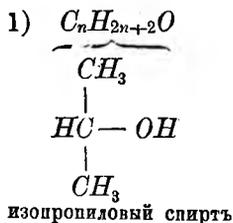
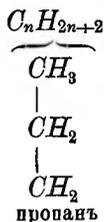


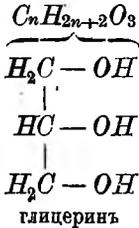
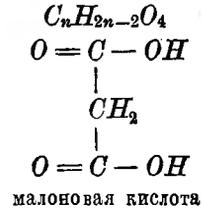
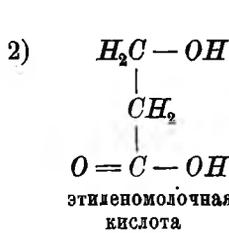
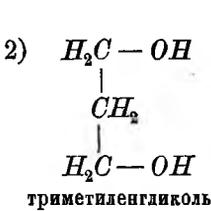
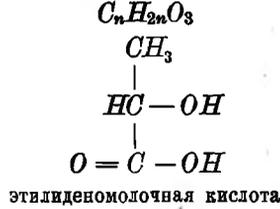
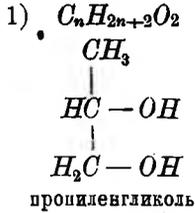
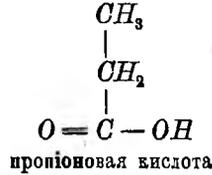
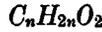
Изъ формулы $C_n H_{2n}$ можно образовать еще воображаемое соединеніе триметиленъ $C_3 H_6$ съ строеніемъ $H_2C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$. Но до

сихъ поръ такое соединеніе никоимъ образомъ не получено въ дѣйствительности. Такое обстоятельство показываетъ невозможность существованія кольцеобразной связи при трехъ атомахъ углерода; такая связь можетъ существовать только при шести атомахъ углерода. Изъ четырехъ извѣстныхъ углеводовъ съ тремя атомами углерода образуются различныя производныя такимъ образомъ, что на мѣсто водорода становится одноатомный радикаль гидроксила, вслѣдствіе чего прибавляется одинъ атомъ кислорода; затѣмъ у конечнаго атома углерода, гдѣ это замѣщеніе уже произошло, замѣщаются другіе два углеродныхъ атома двуатомнымъ кислороднымъ атомомъ. Такимъ образомъ образуются спирты и кислоты.

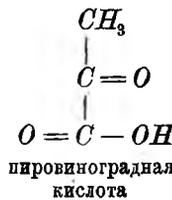
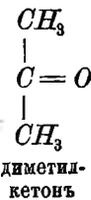
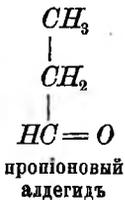
Въ слѣдующемъ перечнѣ этихъ кислородныхъ производныхъ углеводовъ съ тремя атомами углерода приведены только дѣйствительно полученныя соединенія.

Производныя пропана.

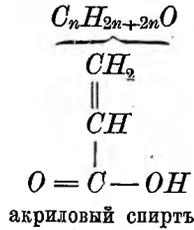
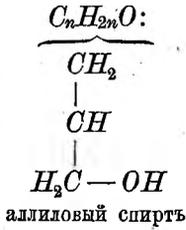
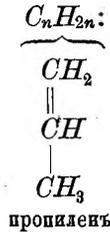




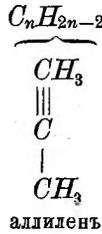
Если же присоединить тѣ кислородныя производныя пропана, въ которыхъ два атома водорода замѣщаются атомомъ кислорода, примыкающимъ къ атому углерода, не связаннаго съ гидроксильномъ, то окажутся еще слѣдующія соединенія



Производныя пропилена

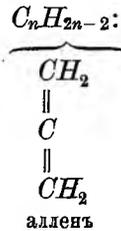


Производныя аллилена



пропаргиловый спиртъ

Производныя аллена

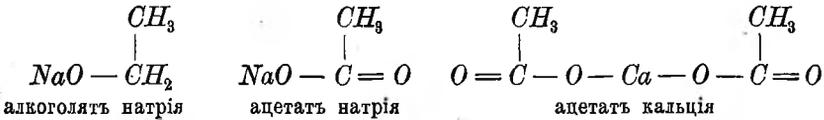


еще неизвѣстны.

Такимъ образомъ представлены уже 24 соединенія съ тремя атомами углерода, которыя содержатъ еще водородъ и кислородъ, хотя здѣсь боковыя цѣпи еще невозможны, т. е. атомъ углерода не можетъ здѣсь быть связанъ съ тремя или четырьмя другими атомами, и вообще должно замѣтить, что число возможныхъ комбинацій въ сравненіи съ числомъ комбинацій углеводородовъ, содержащихъ болѣе углерода, здѣсь незначительно. Изъ одного пропана можно произвести 17 извѣстныхъ соединеній, въ которыхъ около углеродовъ, связанныхъ между собою простой связью, находятся только водородъ и кислородъ.

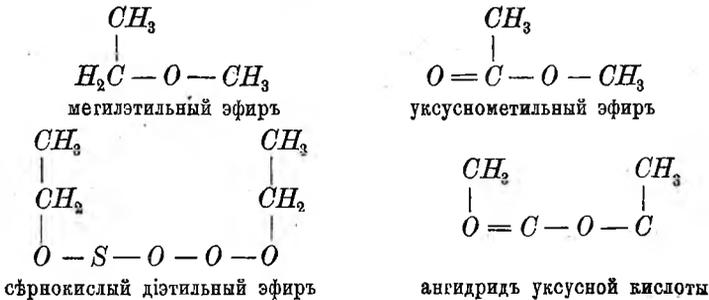
Прочія соединенія жирнаго ряда.

Если же атомъ гидроксила замѣняется въ спиртахъ или кислотахъ атомомъ металла, то образуются соли. Напримѣръ:



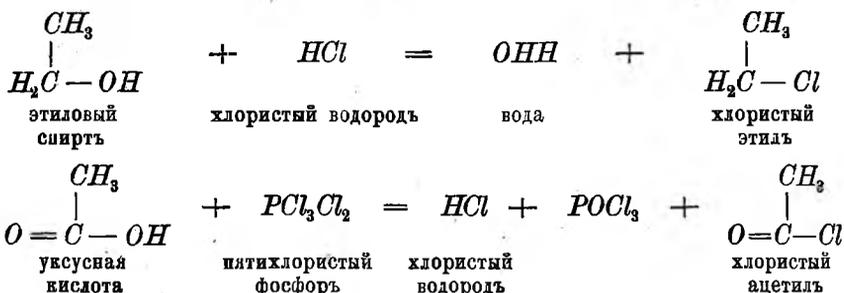
Такъ какъ атомъ кальція двуатомевъ, то поэтому нужно брать двѣ молекулы уксусной кислоты; трёхатомный или четырёхатомный металлическій атомъ соединяетъ вышесказаннымъ образомъ три или четыре молекулы, въ то время какъ эти атомы металла вытѣсняють три или четыре водорода гидроксила различныхъ молекулъ уксусной кислоты.

Если же водородъ гидроксила въ спиртахъ или кислотахъ замѣщается посредствомъ спиртнаго или кислотнаго радикала, то образуются смѣшанные эфиры, сложные эфиры и ангидриды кислотъ. Напримѣръ:

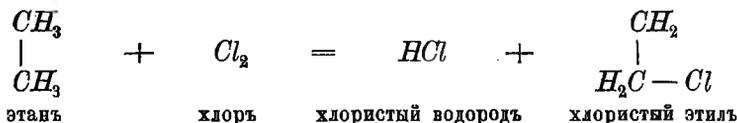


Если же въ спиртахъ $C_nH_{2n+2}O$ или въ кислотахъ $C_nH_{2n}O_2$ гид-

роксиль вытѣсняется посредствомъ хлора, брома или іода, то получаютъ хлорюры, бромюры, іодюры радикаловъ:



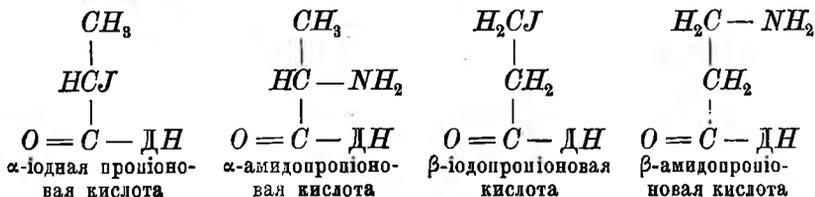
Хлорюры спиртоваго радикала получаютъ также посредствомъ дѣйствія хлора на углеводороды C_nH_{2n+2} . Напримѣръ:



Уже изъ углеводорода пропана C_3H_8 получаютъ галоидныя соединенія, соотвѣтствующія обоимъ спиртамъ — пропильному и изопропильному спирту.

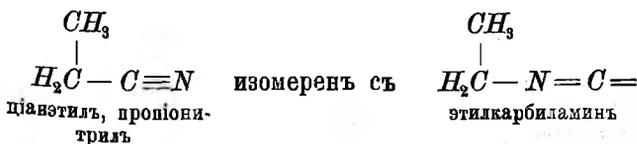
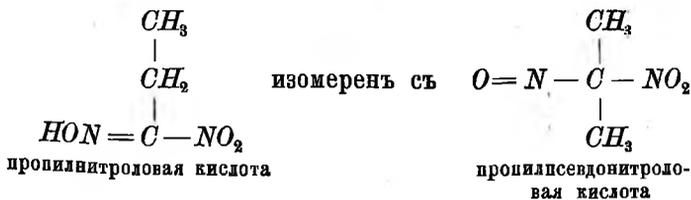
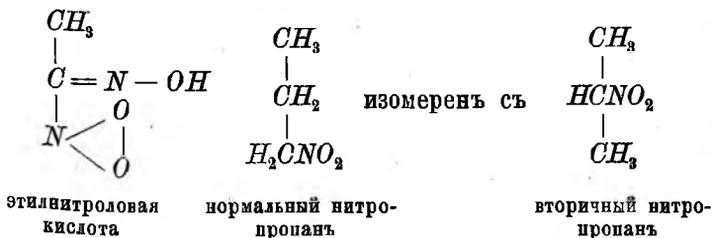
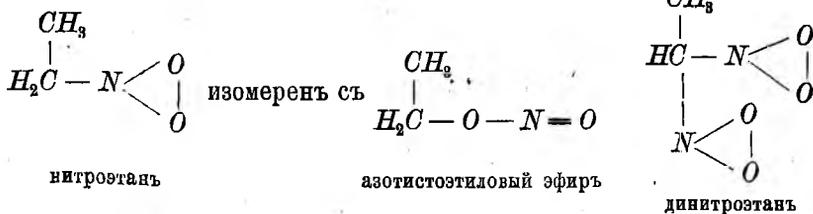


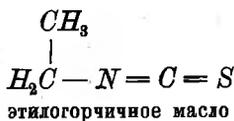
Подобнымъ же образомъ пропионовая кислота даетъ также различныя продукты замѣщенія, смотря по мѣсту, замѣщенному галоидомъ; а также при появленіи амидной группы NH_2 образуются соотвѣтственныя различныя соединенія:



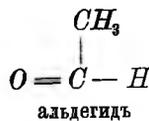
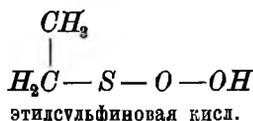
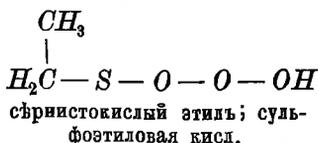
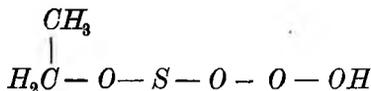
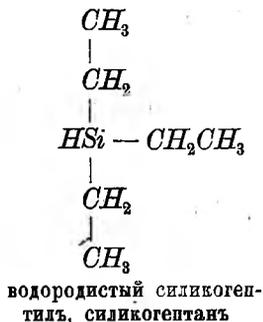
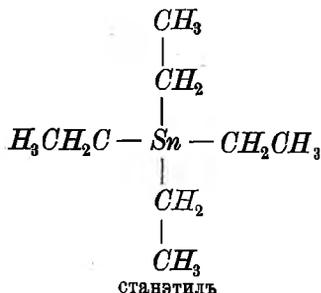
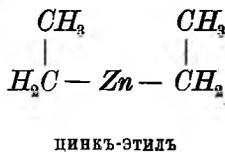
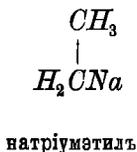
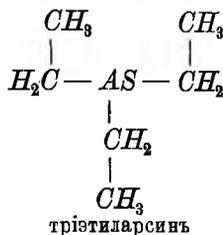
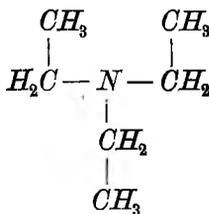
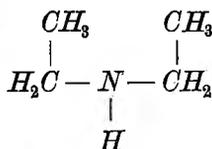
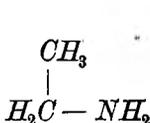
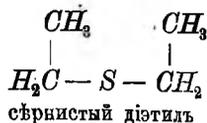
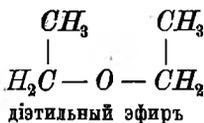
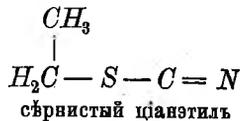
Для того, чтобы ясно выразить, какъ различныя соединенія жирнаго ряда происходятъ при простой взаимной связи углероди-

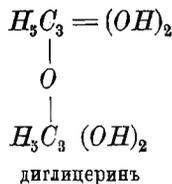
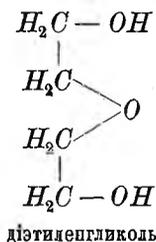
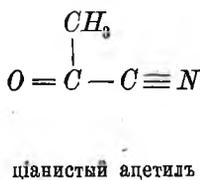
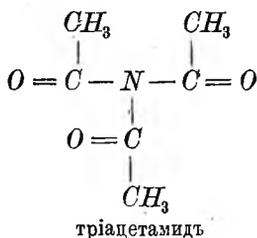
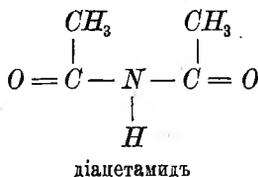
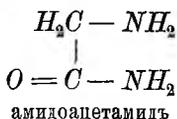
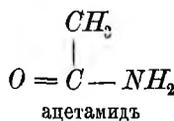
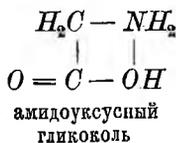
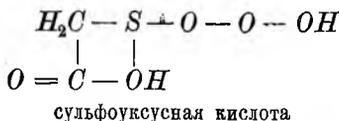
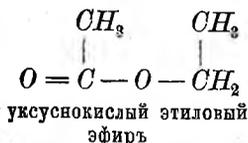
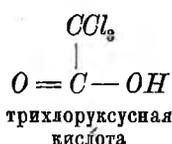
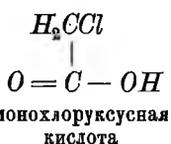
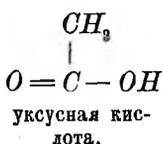
стыхъ атомовъ, приведены здѣсь структурныя формулы замѣщенной существенныхъ классовъ соединений, хотя надо замѣтить, что производныя этапа C_2H_6 , слѣдовательно и существующія соединения этила C_2H_5 и ацетила $O=C-CH_3$ радикаловъ съ двумя атомовъ углерода здѣсь незначительны. Съ увеличеніемъ числа углеродистыхъ атомовъ быстро возвышается число возможныхъ соединений, какъ это видно изъ перечня углеводородовъ C_nH_{2n+2} , на которые должно смотрѣть какъ на самыя простыя исходныя точки.





изомеренъ съ

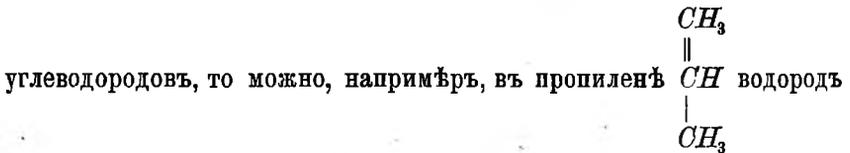




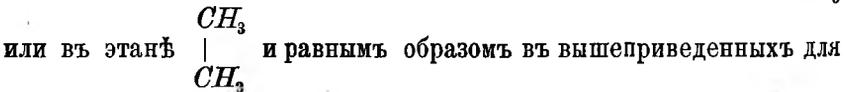
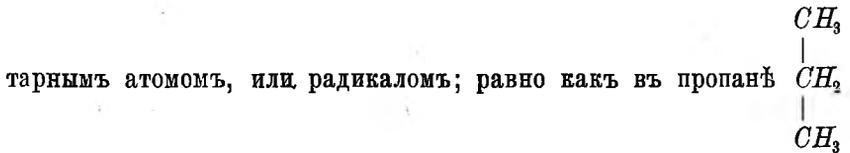
При относительно ничтожномъ числѣ извѣстныхъ соединенийъ съ большимъ содержаніемъ углерода сравнительно съ числомъ

возможныхъ соединеній можно вывести то заключеніе, что пополненіе существующихъ пробѣловъ, изображеніе и отыскиваніе возможныхъ, но неизвѣстныхъ еще соединеній, не заслуживаетъ само по себѣ особеннаго вниманія, но можетъ случиться, что найденное тѣло имѣетъ для насъ довольно важное значеніе, или вслѣдствіе особеннаго интереса для нашихъ научныхъ воззрѣній, или вслѣдствіе практической цѣнности, или, наконецъ, какъ вполне естественное явленіе.

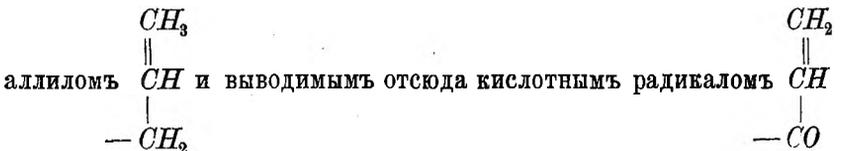
При многократной взаимной связи углеродистыхъ атомовъ возможны совершенно соотвѣтственные соединенія. Если же исходить изъ



равнымъ образомъ замѣнить или какимъ-либо другимъ элемен-

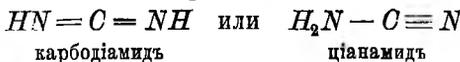
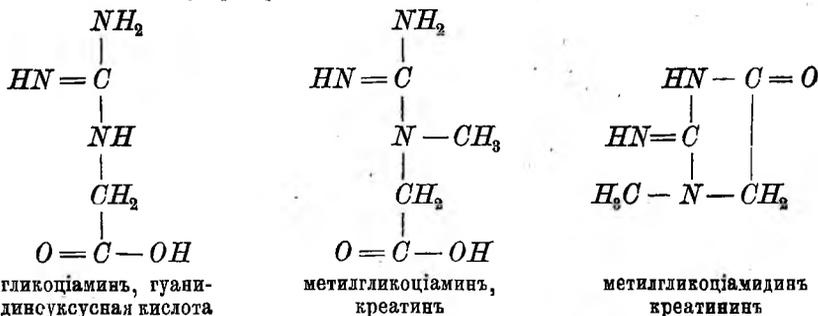
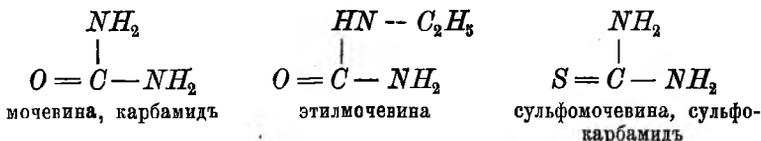
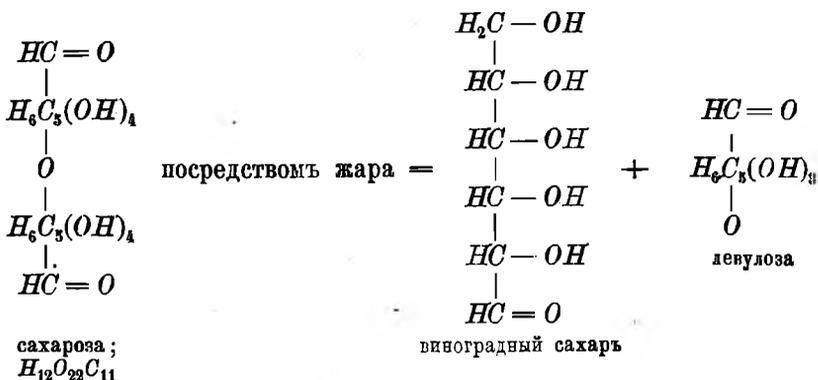


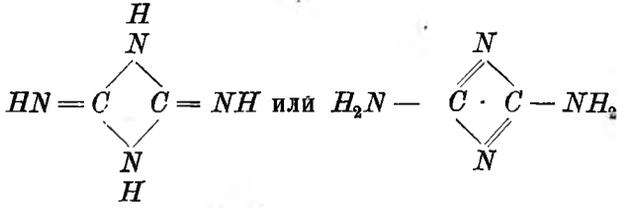
примѣра соединеніяхъ спиртоваго радикала этила $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ и выводимаго отсюда кислотнаго радикала ацетила $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$, можно всегда замѣстить эти радикалы спиртовымъ радикаломъ



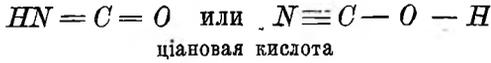
(смотри на стр. 121, 122 и 130).

Для другихъ, большей частью отдѣльно стоящихъ, соединеній и нѣкоторыхъ углеродистыхъ группъ съ содержаніемъ азота приведены тутъ нижеслѣдующія структурныя формулы, выражающія преобладающія воззрѣнія на строеніе ихъ, опредѣленное по химическому отношенію:

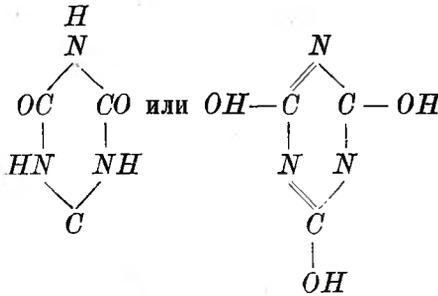




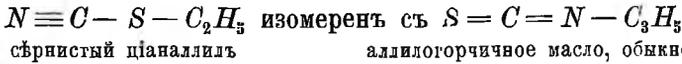
дициандіамидъ, парамъ



ціановая кислота

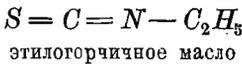


ціануровая кислота

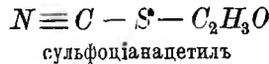


сѣрнистый ціаналлилъ

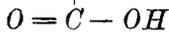
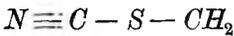
аллилогорчичное масло, обыкновенное горчичное масло



этилогорчичное масло

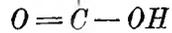
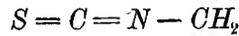


сульфоціанацетиль

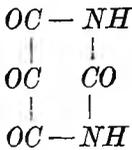


сульфоціанукусная кислота

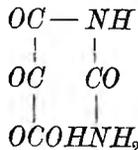
изомеренъ съ



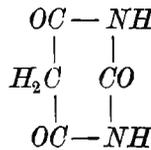
горчичноукусная кислота



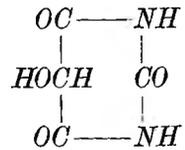
аллоксанъ, мезоксалимочевина



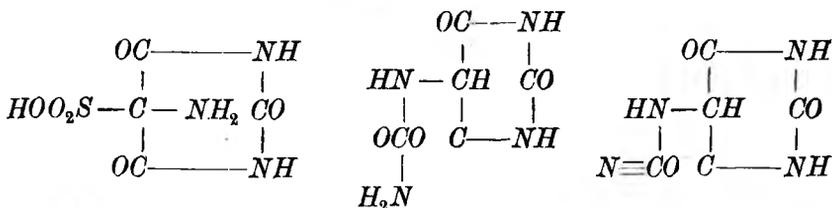
аллоксановая кислота



барбитуровая кислота, малонилмочевина



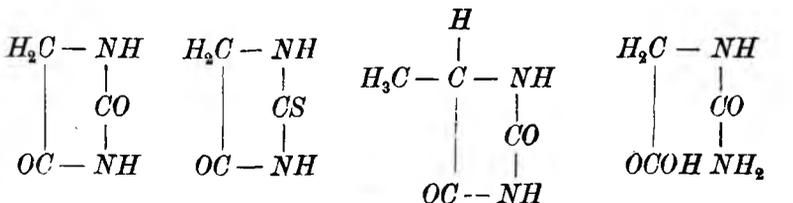
діалуровая кислота, тартронилмочевина, оксималонилмочевина



тіонуровая кислота

псевдомочевина

мочевая кисл.

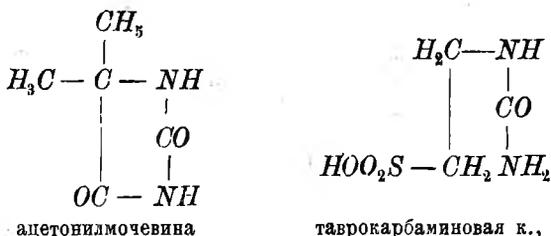


гидантоинъ, гли-
колилмочевина

сульфгидантоинъ,
гликоилсульфокарб-
амидъ.

лактилмочевина

гидантоиновая кисл.
гликолуровая кисл.

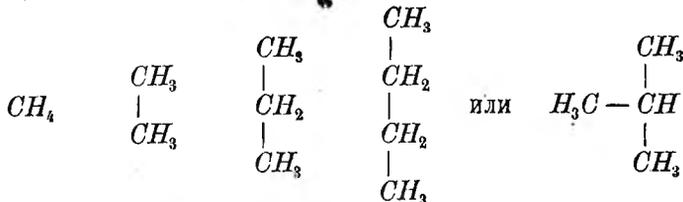


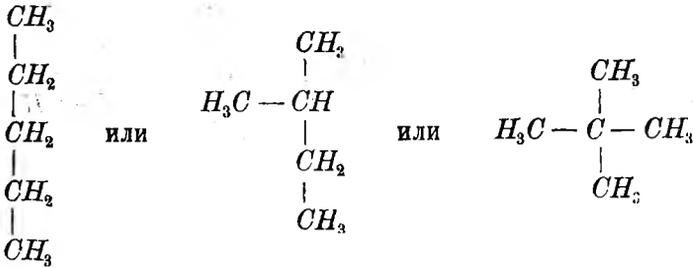
ацетонилмочевина

таврокарбаминовая к.,
изэтіонураминавая к.

24. Соединения жирнаго ряда, какъ производныя болотнаго газа.

Углеродистыя соединенія жирнаго ряда обозначаются какъ производныя болотнаго газа, такъ какъ въ послѣдней линіи ихъ можно производить изъ болотнаго газа CH_4 , если на мѣсто водорода поставить атомную углеродистую группу. Такимъ образомъ, повторяя замѣщенія H посредствомъ CH_3 , мы получаемъ постепенно увеличивающіеся углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.





и т. д., какъ это можно видѣть изъ перечня на страницѣ 83. Приведенныя же тамъ названія обозначаютъ способъ образованія углеводородовъ. Каждый изъ этихъ углеводородовъ образуетъ выше-сказаннымъ образомъ исходную точку для большаго числа дальнѣйшихъ соединений, при замѣщеніи водорода какимъ либо другимъ элементомъ или атомной группой такой же атомности. О неисчерпаемости этихъ производныхъ можно судить по пропану C_3H_8 , относительно болѣе простому соединенію, гдѣ можно наблюдать большое число кислородныхъ производныхъ, образующихся посредствомъ замѣщенія водорода кислородомъ (смотри стр. 134).

Углеводороды съ многократной взаимной связью углеродистыхъ атомовъ образуются, когда отъ каждыхъ двухъ сосѣднихъ атомовъ углерода отнять односродственные атомы или радикалы. Для этого случая приведены примѣры на стр. 86 относительно образованія пропилена и этилена. Эти краткія указанія оказываются вполне достаточными, чтобы всѣ углеродистыя соединенія разсматривать какъ производныя болотнаго газа. Обзоръ всѣхъ этихъ извѣстныхъ главныхъ группъ приводитъ къ слѣдующему перечню:

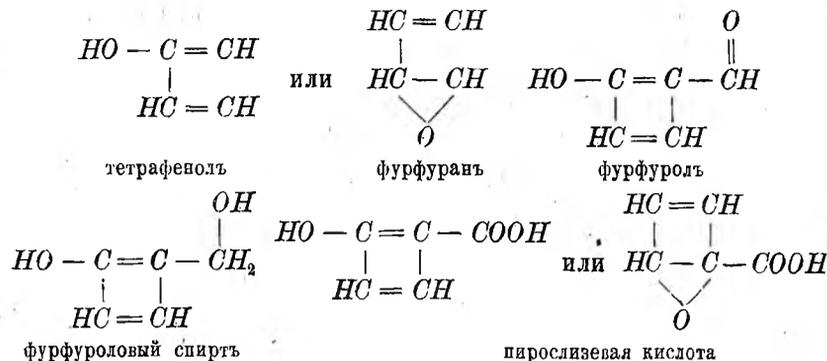
Углеводороды	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	(смотри стр. 112)
»	C_nH_{2n}	(смотри стр. 116)
»	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	(смотри стр. 119)
»	$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$	(смотри стр. 120)
»	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	(смотри стр. 120)
Одноатомные спирты	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	(смотри стр. 123)
»	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ (смотри стр. 125)
»	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ (смотри стр. 125)
Двуатомные	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$ (смотри стр. 131)
Трехъатомные	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$ (смотри стр. 134)
Четырехъатомные	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_4$ (смотри стр. 135)
Шестиатомные	»	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_6$ (смотри стр. 135)

Одноатомныя одноосновныя кислоты	$C_n H_{2n} O_2$	(смотри стр. 136)
»	»	»
»	»	»
Двуатомныя	»	»
»	двуосновныя	»
»	»	»
Трехатомныя	»	»
»	»	»
»	трехосновныя	»
»	»	»
Четырехатомныя одноосновныя	»	»
»	двуосновныя	»
»	»	»
»	трехосновныя	»
Пятиатомныя	двуосновныя	»
Шестиатомныя одноосновныя	»	»
»	двуосновныя	»
»	кетово-кислоты	»

Посредствомъ этого обзора можно легко узнать всѣ промежутки, существующіе между рядами.

Въ вышеприведенныхъ рядахъ могутъ быть много другихъ не занятыхъ относящимися сюда извѣстными соединеніями.

Тамъ и сямъ для соединеній причисляемыхъ къ жирному ряду предполагается кольцеобразная взаимная связь углеродистыхъ атомовъ.

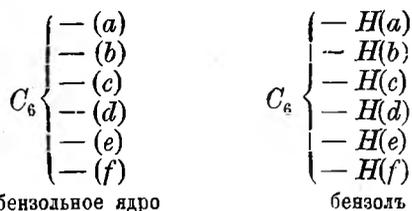


25. Углеродистыя соединенія ароматическаго ряда, или производныя бензола.

Самыя простыя такъ называемыя ароматическія соединенія содержатъ шесть атомовъ углерода и соединенія, болѣе богатыя углеродомъ, при процессахъ разложенія даютъ такія образованія, которыя содержатъ минимумъ шесть атомовъ углерода, если только вслѣдствіе болѣе энергической реакціи не произошло разрушеніе и этой группы съ образованіемъ болѣе простыхъ соединеній жирнаго ряда.

Поэтому во всѣхъ ароматическихъ соединеніяхъ предполагается одна общая группа, одно ядро съ шестью атомами углерода. Эти шесть атомовъ углерода такъ между собою связаны, что еще шесть единицъ сродства остаются ненасыщенными. Всѣ ароматическія соединенія образуются посредствомъ связи этихъ шести ненасыщенныхъ единицъ сродства съ другими элементами, которые въ свою очередь, въ случаѣ если они многоатомны, могутъ вовлечь въ соединеніе еще другіе элементы. Поэтому всѣ ароматическія соединенія можно разсматривать какъ производныя бензола, гдѣ водородъ цѣликомъ или частью замѣщенъ другимъ элементарнымъ атомомъ или радикаломъ.

Вмѣсто различныхъ предположеній, такъ сказать, о сущности отдѣльныхъ единицъ сродства *a, b, c, d, e, f*, мы прямо въ самомъ общемъ видѣ посредствомъ

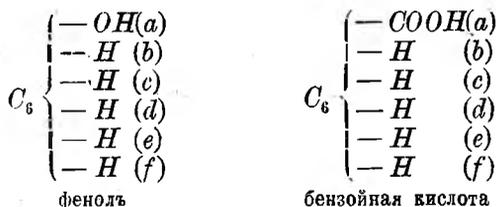


выразимъ шестиатомность бензольнаго ядра.

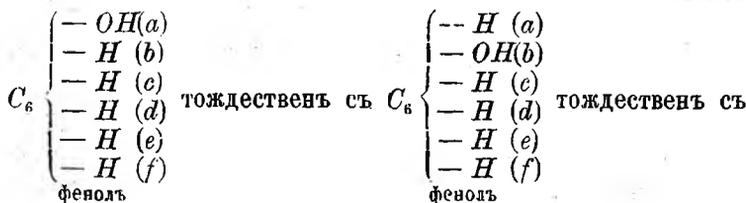
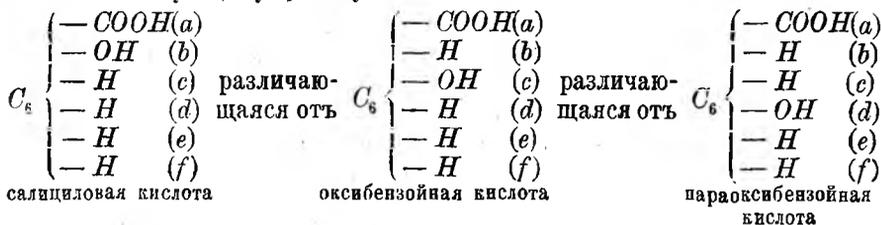
Однако здѣсь прежде всего возникаетъ слѣдующій вопросъ: будутъ ли эти шесть единицъ сродства между собою однородными, одинаковыми, или нѣтъ.

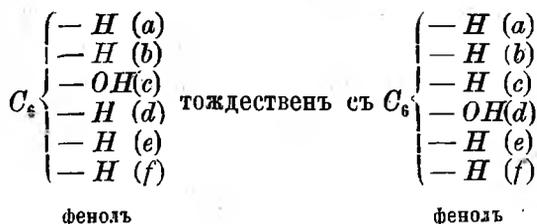
То, что эти шесть единицъ сродства бензольнаго ядра равнозначущи, можно видѣть изъ слѣдующихъ фактовъ и выводимыхъ отсюда заключеній.

Чистый феноль посредствомъ бромистаго фосфора можно перевести въ бромистый бензолъ, а послѣдній посредствомъ натрія и угольной кислоты въ бензойную кислоту. Поэтому извѣстная единица связи бензольнаго ядра можетъ быть также насыщена гидроксильной группой *ОН* фенола, какъ и карбоксильной группой *СООН* бензойной кислоты. Если мы назовемъ послѣднюю черезъ *a*, то будемъ имѣть:



Изъ каждой изъ трехъ различныхъ оксибензойныхъ кислотъ формулы $H_4C_6 \begin{Bmatrix} \text{СООН} \\ \text{ОН} \end{Bmatrix}$ можетъ получиться бензойная кислота. И такъ во всѣхъ этихъ случаяхъ единица сродства бываетъ насыщена *СООН*, гидроксилъ *ОН* насыщаетъ слѣдовательно въ различныхъ оксибензойныхъ кислотахъ не одну и ту же единицу сродства, именно *b*, но три различныхъ *b*, *c*, *d*, которыя, если только эти единицы сродства равнозначущи, имѣютъ различное положеніе относительно *a*. Но эти единицы сродства равнозначущи, такъ какъ фенолы, полученные изъ различныхъ оксибензойныхъ кислотъ посредствомъ удаленія *СО₂*, тождественны и равны соответствующему фенолу бензойной кислоты.



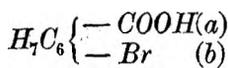


Поэтому всё эти четыре единицы средства *a*, *b*, *c*, *d* бензольнаго ядра одинаковы. Если же этого не было бы, то вышеобозначенные фенолы должны были бы различаться между собой.

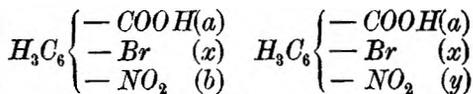
Для доказательства, что и обѣ другія единицы средства *e* и *f* одинаковы съ *a*, *b*, *c*, *d*, можетъ служить то, что, хотя съ различіемъ трехъ оксибензойныхъ кислотъ комбинаціи *ab*, *ac*, *ad* всё между собой различны, однако же при дальнѣйшей комбинаціи *ae* и *af* одной съ *ac*, а другой съ *ab*, получатся одинаковыя соединенія.

Если же, напримѣръ, комбинаціи *ab* и *af* одинаковы, то это докажетъ, что если *a* насыщается какой-либо атомной группой *R'*, то образуются тождественныя соединенія, когда *b* или *f* также насыщается какой бы то ни было атомной группой *R''*, которая также должна быть = *R'*. Эта однородность комбинаціи *ab* и *af*, т. е. тождество соединеній, можетъ только тогда имѣть мѣсто, когда единицы средства *b* и *f* не только между собой однородны, но когда и каждая въ отдѣльности находится въ одинаковомъ положеніи по отношенію къ *a*.

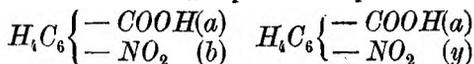
Получаемыя изъ бензойной кислоты $H_5C_6 - COOH$ бромистобензойныя кислоты $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -COOH \\ -Br \end{array} \right.$, при дѣйствиіи на нихъ азотной кислоты, даютъ два нитробензойныя соединенія, которыя при возстановленіи обращаются въ тѣ же самыя амидобензойныя кислоты, именно въ антропиловую кислоту, соответствующую салициловой кислотѣ $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -COOH(a) \\ -OH(b) \end{array} \right.$ (смотри стр. 119). Группа азота однако въ этихъ двухъ различныхъ нитробензойныхъ кислотахъ насыщаетъ различныя единицы средства. Но эти самыя стоятъ въ одинаковомъ отношеніи къ *a*, такъ какъ тѣ образующіяся отсюда амидобензойныя кислоты будутъ тождественны, у которыхъ одна и та же амидная группа насыщаетъ единицу средства *b*.



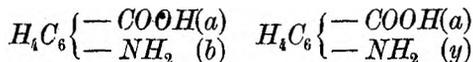
бромистобензойная
кислота



двѣ различные бромистобензойныхъ кислоты



двѣ тождественныхъ нитробен-
зойныхъ кислоты

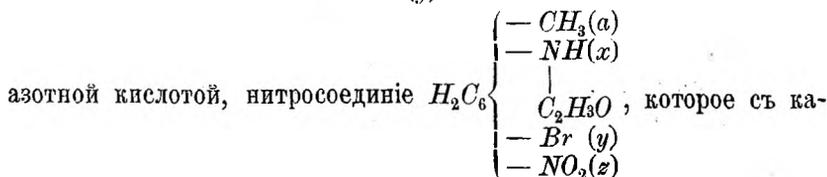
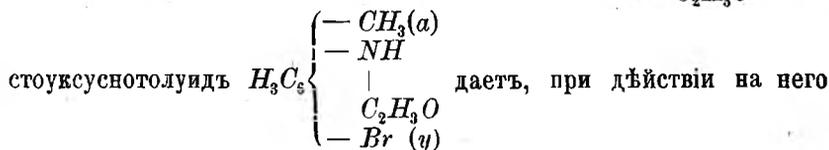
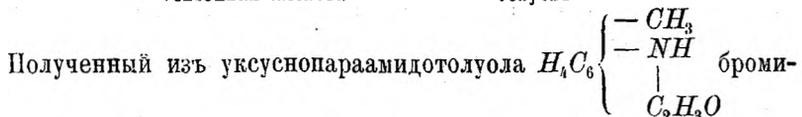
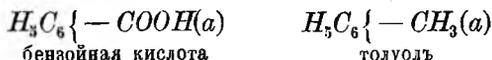


двѣ тождественныхъ амидобензой-
ныхъ кислоты

Поэтому комбинація *ab* должна быть одинакова съ *ay*. Но такъ какъ, вслѣдствіе различія трехъ оксибензойныхъ кислотъ, комбинаціи *ab*, *ac*, *ad* между собою различны, то *y* или = *e* или = *f* и комбинація *ab* или = *ae* или = *af*, и поэтому и единица средства *b* одинакова или съ *e*, или съ *f*.

Если же комбинація *ab* одинакова съ одной изъ этихъ двухъ комбинацій *ae* или *af*, то другая изъ послѣднихъ въ свою очередь одинакова съ комбинаціей *ac*, какъ это выводится изъ слѣдующихъ за этимъ фактовъ.

Изъ толуола при окисленіи происходитъ бензойная кислота, слѣдовательно въ толуолѣ единица средства *a* нейтрализуется метиломъ:



лемъ даетъ нитробромтолуидинъ $H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -NH_2(x) \\ -Br(y) \\ -NO_2(z) \end{array} \right.$. При дѣйстви

азотистой кислоты и спирта получается отсюда нитробромтолуоль

$H_2C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -Br(y) \\ -NO_2(z) \end{array} \right.$, а изъ него при восстановленіи бромистый полу-

динъ $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -Br(y) \\ -NH_2(z) \end{array} \right.$ и наконецъ толуидинъ $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -NH_2(z) \end{array} \right.$.

Изъ послѣдняго, при обращеніи его въ діазосоединеніе и при

дѣйстви брома, получается бромистый толуоль $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -Br(z) \end{array} \right.$,

который тождественъ съ бромистымъ толуоломъ $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -Br(y) \end{array} \right.$,

образующимся изъ вышеприведеннаго бромистоуксуснаго толуола

$H_6C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -NH(x) \\ C_2HO_3 \\ -Br(y) \end{array} \right.$ при замѣщеніи группы $\begin{array}{l} NH \\ C_2H_3O \end{array}$ посредствомъ H .

Такъ какъ x обозначалъ другую единицу сродства бензольнаго ядра, не ту, которую обозначаетъ z , то хотя и обѣ покажутся неизвѣстны, всетаки тождество $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -Br(x) \end{array} \right.$ съ $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3(a) \\ -Br(z) \end{array} \right.$

доказываетъ, что обѣ комбинаціи ax и az равны. Этотъ бромистый толуоль даетъ при окисленіи бромистобензойную кислоту

$H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -COOH(a) \\ -Br \end{array} \right.$, а послѣдняя, при замѣщеніи Br гидроксиломъ

OH , даетъ оксibenзойную кислоту $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -COOH(a) \\ -OH(c) \end{array} \right.$ (см. стр. 119).

Итакъ, если $z = c$, то комбинаціи ac соотвѣтствуетъ одинаковая ax .

А такъ какъ комбинаціи ab , ac , ad между собой не одинаковы, то только ae или af можетъ быть одинакова съ ae , т. е. x только $= e$ или $= f$.

Слѣдовательно, существуютъ слѣдующія комбинаціи: ac одинакова или съ ae или съ af , ab одинакова или съ ae или съ af (см. стр. 120); ac однако не одинакова съ ab (см. стр. 120).

Если же ac одинакова съ ae , то тогда ab была бы одинакова

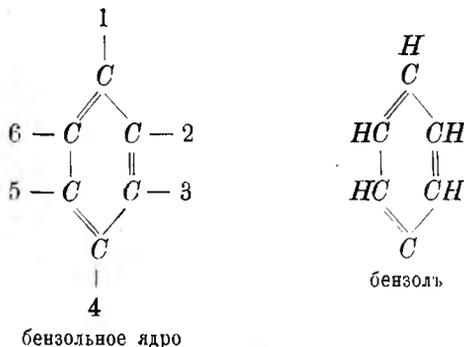
съ af , если же наоборотъ ab была бы одинакова съ ae , то тогда ac была бы одинакова съ af .

Если допускаютъ первое предположеніе, то должно $c = b$ и $b = f$.

По другому же предположенію, должно было бы $b = e$ и $e = f$.

Такъ какъ $a = b = c = d$ (стр. 119), то во всякомъ случаѣ $a = b = c = d = e = f$, т. е. *шесть единицъ сродства бензольнаго ядра между собою одинаковы*.

Съ равенствомъ этихъ единицъ сродства доказана также взаимная связь углеродистыхъ атомовъ въ видѣ замкнутой цѣпи, такъ какъ при открытой цѣпи углеродистые атомы другъ относительно друга расположены различнымъ образомъ, и поэтому равенство всѣхъ единицъ сродства не мыслимо. Последнее требуетъ симметрическаго расположенія каждаго изъ шести атомовъ углерода относительно остальныхъ пяти. Эта предполагаемая симметрия получила вполнѣ достаточное основаніе послѣ болѣе сорока различныхъ представленій о расположеніи шести атомовъ углерода въ пространствѣ и послѣ допущенія такой взаимной связи, чтобы шесть одинаковыхъ единицъ сродства остались постоянно свободными. Здѣсь же въ обыкновенномъ вычисленіи и согласно извѣстнымъ фактамъ должно предположить, что эти шесть атомовъ углерода находятся въ углахъ правильнаго шестиугольника, и что они связаны посредствомъ чередующихся простыхъ и двойныхъ связей. Тогда получаются слѣдующія структурныя формулы для бензольнаго ядра и для простѣйшихъ ароматическихъ соединений бензола:



Сообразно этому представленію нельзя образовать изомерныя производныя отъ бензола, когда одноатомный элементарный атомъ или радикаль R' замѣщаетъ разъ одинъ атомъ водорода, такъ

какъ остается совершенно одинаковымъ, займетъ ли атомъ 1, 2, 3, 4, 5 или 6 мѣсто между шести равнозначущими мѣстами, равно какъ для слѣдующихъ соображеній остается безразличнымъ, съ какого мѣста начинать нумерованіе мѣстъ.

Поэтому известна только одна модификація соединенія H_3C_6R' . Знаютъ только одинъ моноклорбензолъ H_3C_6Cl , монобромбензолъ H_3C_6Br , моноіодбензолъ H_3C_6J , монофторбензолъ H_3C_6Fl , мононитробензолъ $H_3C_6NO_2$, только одинъ анилинъ, или амидобензолъ $H_3C_6NH_2$, только одинъ феноль, или гидроксилбензолъ, также карболовую кислоту или феноловый спиртъ H_3C_6OH , только одинъ монометилбензолъ или толуолъ $H_3C_6CH_3$, только одну бензойную кислоту или фенолмуравьиную кислоту $H_3C_6 - COOH$ и т. д.

Если же этотъ самый элементарный или сложный атомъ R' два раза замѣщаетъ атомъ водорода бензола, то онъ можетъ имѣть положенія: 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 5; 1, 6. Положенія 1, 2 и 1, 6, также 1, 3 и 1, 5, тождественны. Вышеприведенная шестигульная формула не выражаетъ совершенно точно этого тождества, такъ какъ при 1, 2 оба углеродистыхъ атома, къ которымъ оба R' примыкаютъ, будутъ связаны двойной связью, при 1, 6 только простой связью, при совершенно симметрическомъ расположеніи обоихъ атомовъ углерода.

Поэтому возможны три изомерныхъ соединенія формулы $C_6H_4R'_2$. Такъ знаютъ три изомерныхъ соединенія формулы $H_4C_6(OCON)_2$: 1) фтолевую кислоту, 2) изофталевую кислоту, 3) терефталевую кислоту; 3 изомерныхъ соединенія формулы $H_4C_6(OH)_2$: 1) гидрохинонъ, 2) пирокатехинъ, 3) резорцинъ; три изомерныхъ соединенія формулы $H_4C_6(CH_3)_2$: 1) ортоксилоль, 2) изоксилоль, 3) метилтолуолъ. Если же оба элементарныхъ атома, или боковыя цѣпи различны, то число возможныхъ модификацій отъ этого не становится больше, такъ какъ обратный переходъ, какъ на примѣръ 1, 3 въ 3, 1, не имѣетъ никакого значенія. Потому точно также возможны три изомерныхъ соединенія формулы $C_6H_4A'B'$. Такъ знаютъ три изомерныхъ соединенія формулы $H_4C_6 \begin{cases} OH \\ (OCON) \end{cases}$: 1) салициловую кислоту, 2) оксибензойную кислоту; 3 изомерныхъ соединенія формулы $H_4C_6 \begin{cases} Cl \\ (OCON) \end{cases}$: 1) хлоросаллиловую кислоту, 2) хлорбензойную кислоту, 3) хлордрациловую кислоту; три изомерныхъ

соединения формулы $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ (COOH) \end{array} \right.$: 1) антралиловую кислоту, 2) амидобензойную кислоту, 3) амидодрациловую кислоту; 3 различных моноіодфенола $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} S \\ OH \end{array} \right.$, 3 различных моонитротолуола $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ CH_3 \end{array} \right.$.

Если же одноатомный радикаль R' три раза замѣщаетъ мѣсто атома водорода, то онъ можетъ занять слѣдующія положенія: 1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 2, 5; 1, 2, 6; 2, 3, 4; 1, 3, 5; 2, 3, 6; 3, 4, 5; 3, 4, 6; 4, 5, 6; 1, 3, 4; 1, 3, 5; 1, 3, 6; 2, 4, 5; 2, 4, 6; 3, 5, 6, 1, 4, 5; 1, 4, 6; 2, 5, 6; эти различныя положенія могутъ быть только троякаго рода.

- 1) 1, 2, 3 = 1, 2, 6; 2, 3, 4; 3, 4, 5; 4, 5, 6.
- 2) 1, 2, 4 = 1, 2, 5; 2, 3, 5; 2, 3, 6; 3, 4, 6; 1, 3, 4; 1, 3, 6; 2, 4, 5; 3, 5, 6; 1, 4, 5; 1, 4, 6; 2, 5, 6.
- 3) 1, 3, 5 = 2, 4, 6.

Вслѣдствіе же того, что эти шесть единиц средства одинаковы, остается совершенно безразличнымъ для нихъ самихъ и для относительнаго расположенія ихъ, откуда и въ какомъ направленіи будемъ считать. 1, 2, 3 занимаетъ всѣ тѣ мѣста, при которыхъ всѣ три R' непосредственно располагаются другъ возлѣ друга, 1, 2, 4 всѣ тѣ мѣста, при которыхъ два R' непосредственно находятся въ сосѣдствѣ, а третій R' разлученъ съ одной стороны лежащимъ между нимъ угломъ, а съ другой стороны посредствомъ двухъ (2); 1, 3, 5 тѣ мѣста, при которыхъ всѣ три R' разлучены другъ отъ друга посредствомъ угла, лежащаго между ними.

Поэтому возможны три изомерныхъ соединенія формулы $C_6H_3R'_3$. Такъ знаютъ три различныхъ трибромбензола $H_3C_6Br_3$; три различныхъ бензолтриоксикарболовыхъ кисл. $H_3C_6(COOH)_3$ именно тримесиновую кислоту, тримелитовую кислоту и пимелитовую кислоту.

Если же всѣ три R' или только часть ихъ различны между собой, то число возможныхъ изомерій еще больше увеличивается, такъ какъ порядокъ ряда замѣщающихъ элементарныхъ атомовъ, или атомныхъ группъ имѣетъ значеніе.

Отъ формулы $C_6H_2R'_2$, возможны три изомерныхъ соединенія, которыя обозначаются слѣдующими мѣстами или положеніями:

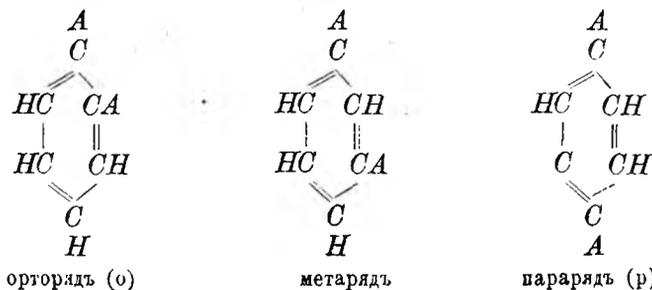
1, 2, 3, 4; 1, 2, 3, 5; 1, 2, 4, 5, и въ которыхъ оба атома водорода занимаютъ соотвѣтственно то же положеніе въ пространствѣ, какъ оба атома радикала R' въ соединеніяхъ формулы $C_6H_4R'_2$. Если же всѣ четыре замѣщающіе радикала или часть ихъ различны, то число возможныхъ изомерій по причинѣ замѣщенія радикаловъ другъ другомъ еще болѣе увеличивается. Тогда имѣютъ значеніе не только различныя комбинаціи, какъ это бываетъ, когда замѣщающія группы одинаковы, но также и различныя перестановки отдѣльныхъ комбинацій.

Отъ формулы $C_6HR'_5$ возможно только одно соединеніе, когда всѣ R' одинаковы, и большее число, когда эти самыя, или часть ихъ различны.

Точно также отъ формулы $C_6R'_6$ возможно только одно соединеніе. Знаютъ только одинъ бензолъ C_6H_6 , точно также только одинъ гексахлорбензолъ. Возможное число изомерій при различіи замѣщающихъ радикаловъ явствуетъ также отчасти изъ повторенія вышеприведенныхъ соображеній.

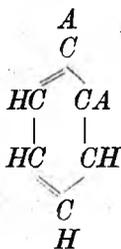
Послѣ этого изложенія числа возможныхъ изомерій у различныхъ производныхъ бензола, возникаетъ другой вопросъ объ дѣйствительномъ относительномъ положеніи замѣщающихъ элементарныхъ атомовъ или атомныхъ группъ въ различныхъ извѣстныхъ изомерныхъ соединеніяхъ. Отвѣтъ на него на основаніи изслѣдованій можно довольно убѣдительно представить при помощи слѣдующихъ соображеній, приведшихъ, такъ сказать, къ *опредѣленію мѣста*.

Обозначая у производныхъ бензола $H_4C_6A_2$ мѣста 1, 2, какъ ортомѣста, мѣста 1, 3, какъ метамѣста, мѣста 1, 4, какъ парамѣста, то такимъ образомъ мы получимъ слѣдующія общія формулы для трехъ различныхъ классовъ производныхъ.

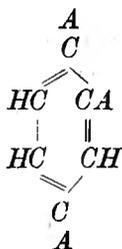


Разъ обращаютъ дупроизводныя $H_4C_6A_2$ въ трехпроизводныя

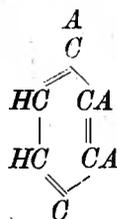
$H_3C_6A_3$, то происходитъ изъ парапроизводнаго только одно трехпроизводное, потому что, если введемъ третье A , то два A будутъ находиться всегда въ непосредственномъ соосѣдствѣ, и между ними обими и третьимъ лежать съ одной стороны два атома водорода, а съ другой стороны одинъ атомъ водорода.



ортопроизводное 1,2

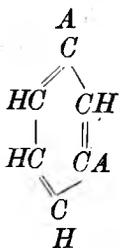


трехпроизводное
1,2,4

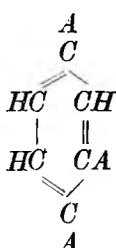


трехпроизводное
1,2,3

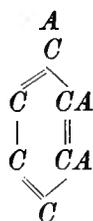
Изъ метатрехпроизводнаго образуются три трехпроизводныхъ



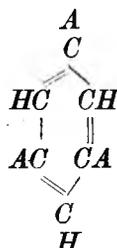
метапроизводное
1,3



трехпроизводное
1,3,4 = 1,2,4

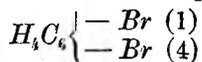


трехпроизводное
1,2,3

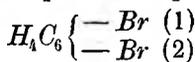


трехпроизводное
1,3,5

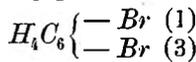
Когда же нужно опредѣлить строеніе данныхъ двупроизводныхъ бензола, то тому соединенію, изъ котораго происходятъ три изомерныхъ трехпроизводныхъ, мы приписываемъ метамѣсто 1, 3: тому же, изъ котораго происходитъ только два изомерныхъ трехпроизводныхъ, мы приписываемъ ортомѣсто; тому же, изъ котораго одно только трехпроизводное — парамѣсто. Такимъ образомъ изслѣдовали строеніе трехъ изомерныхъ *двубромбензоловъ*:



парадвубромбензолъ
точ. плав. 89°
точ. кип. $218^{\circ},6$



ортодвубромбензолъ
точ. плав. -1°
точ. кип. $233^{\circ},8^{\circ}$



метадвубромбензолъ;
жидкое
точ. кип. $18,6^{\circ}$

Генетическія отношенія, въ которыхъ другое двупроизводное стоитъ къ одному изъ этихъ двубромбензоловъ, служатъ мѣриломъ

для опредѣленія строенія. Такъ, напримѣръ, три извѣстныхъ и различныхъ броманилина $H_4C_6 \begin{cases} -NH_2 \\ -Br \end{cases}$ можно перевести въ двубромбензолы. То самое, которое даетъ ортодвубромбензолъ, будетъ такъ называемый ортоброманилинъ $H_4C_6 \begin{cases} -NH_2 & (1) \\ -Br & (2) \end{cases}$ и т. д. Монаробромфеноль, который происходитъ изъ ортоброманилина посредствомъ замѣщенія NH_2 гидроксидомъ OH будетъ — ортобромфеноль $H_4C_6 \begin{cases} -OH & (1) \\ -Br & (2) \end{cases}$ и т. д.

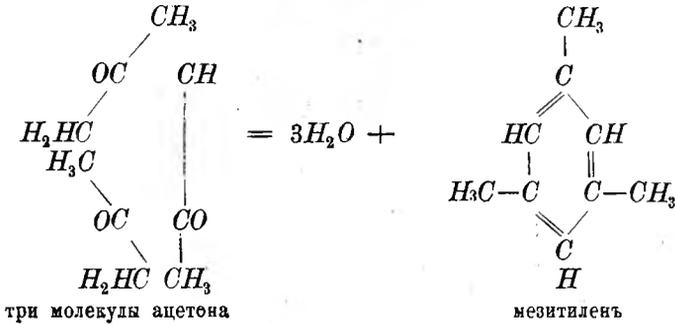
Раньше уже на стр. 125 разъясненное отношеніе различныхъ изомерныхъ двупроизводныхъ и число возможныхъ различныхъ трехпроизводныхъ служить также средствомъ для опредѣленія строенія трехпроизводныхъ бензола, когда три двупроизводныхъ извѣстны. Изъ сопоставленій формулъ можно видѣть, что трехпроизводное 1,2,4 именно и происходитъ изъ всѣхъ трехъ двупроизводныхъ; трехпроизводное 1,2,3 изъ орто- и изъ метадвупроизводнаго; трехпроизводное 1,3,5 только изъ метадвупроизводнаго.

Поэтому то самое трехпроизводное, которое получается изъ всѣхъ трехъ двупроизводныхъ, имѣеть замѣстителей въ мѣстахъ 1,2,4; то же, которое получается изъ орто- и изъ метапроизводнаго, имѣеть замѣстителей въ мѣстахъ 1,2,3; то же, которое получается только изъ метадвупроизводнаго, имѣеть замѣстителей въ мѣстахъ 1,3,5.

Такимъ образомъ опредѣлили строеніе трехъ трибромбензоловъ.

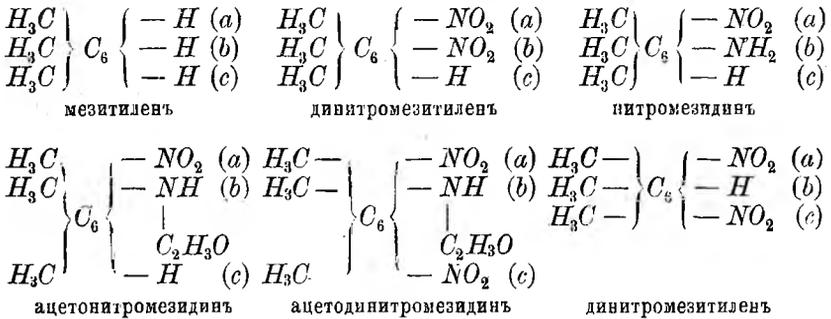


Другія исходныя точки для опредѣленія мѣста элементарныхъ атомовъ, или атомныхъ группъ, замѣщающихъ водородъ бензола, даютъ также отношеніе различныхъ двупроизводныхъ бензола къ тремъ бензолдіоксикарбоннымъ кисл. $H_4C_6 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, фталевой кислотѣ, изофталевой и терефталевой кислотѣ. Для этихъ опредѣлили относительное положеніе обоихъ карбоксилонъ слѣдующимъ образомъ: мезитилень образуется изъ трехъ молекулъ ацетона, лишенныхъ трехъ молекулъ воды



Этотъ способъ образования показываетъ съ большою достовѣрностью на симметрическое распредѣленіе трехъ метилонъ мезитилена, въ мѣстахъ 1, 3, 5. Строго же это строеніе доказывается только посредствомъ слѣдующихъ фактовъ.

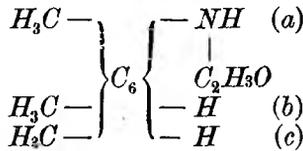
Если даже не обращать вниманія на всякія предположенія относительно метила въ мезитиленѣ, то во всякомъ случаѣ посредствомъ трехъ водородовъ бензола насыщаются три единицы сродства, которыя могутъ быть названы *a*, *b*, *c*. Тогда можно представить слѣдующій рядъ, въ которомъ постоянно каждое слѣдующее образуется изъ предыдущаго соединенія



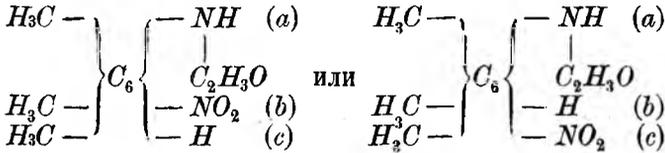
Этотъ динитромезитиленъ тождественъ съ вышележащимъ. Поэтому единица сродства *b* равна единицѣ сродства *c*, или *b* = *c*.

Происходятъ постепенно другъ отъ друга еще слѣдующія соединенія:

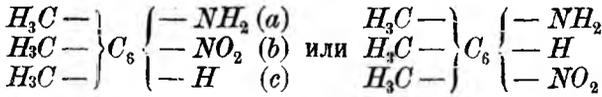




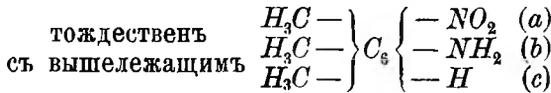
ацетомезидинъ



нитроацетомезидинъ

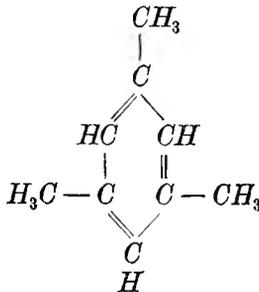


нитромезидинъ



Поэтому a или равно b или c ; но такъ какъ уже $b = c$, то вообще $a = b = c$.

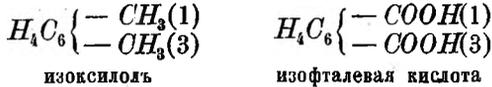
Это равенство всѣхъ трехъ единицъ сродства бензольнаго ядра, которое въ мезитиленѣ принимается относительно водорода, будетъ по шестиугольной формулѣ бензольнаго ядра тогда мыслимо, когда въ мезитиленѣ эти три метила имѣютъ мѣста 1, 3, 5, или 2, 4, 6, что то же самое будетъ



мезитиленъ

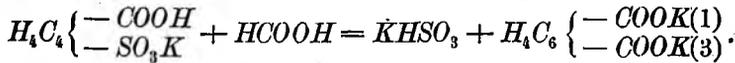
При окисленіи получаютъ изъ мезитилена мезитиленовую кислоту $H_3C_6 \left\{ \begin{array}{l} (CO_2H) \\ (CH_3)_2 \end{array} \right.$, которая, будучи перегнана съ известью,

даетъ диметилбензолъ $H_4C_6(CH_3)_2$ или изоксилолъ, въ которомъ слѣдовательно, сообразно съ способомъ образованія, обѣ группы метила занимаютъ 1, 3 мѣста. Въ этомъ изоксилолѣ оба метила CH_3 при окисленіи посредствомъ хромовой кислоты переходятъ въ карбоксилы $COOH$, отъ чего и происходитъ изофталевая кислота.

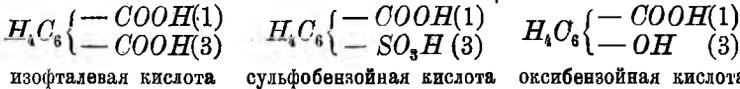


Изофталевая кислота имѣетъ оба карбоксила въ метамѣстахъ.

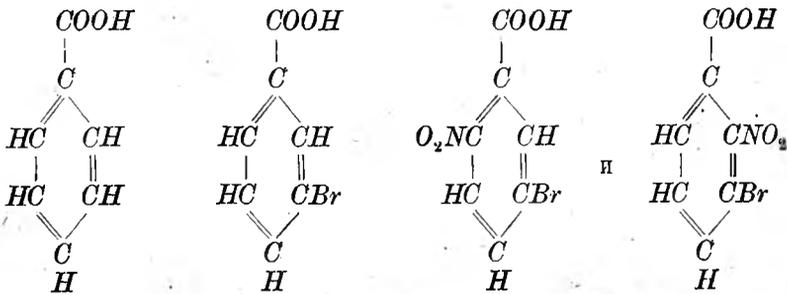
Изофталевая кислота происходитъ также посредствомъ плавленія сульфобензойнокислотаго калия съ муравьинокислымъ калиемъ



Посему въ сульфобензойной кислотѣ обѣ боковыхъ цѣпи $COOH$ и SO_3H занимаютъ мѣсто 1, 3. Такъ какъ сульфобензойная кислота посредствомъ плавленія съ ѣдкимъ кали переходитъ въ оксибензойную кислоту, то эти оба радикала занимаютъ мѣста 1, 3.



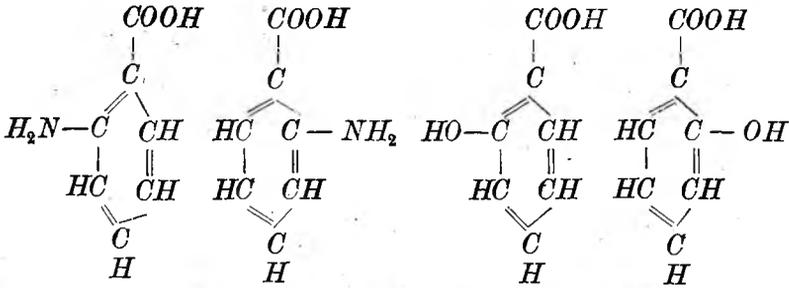
Метабромбензойная кислота, соответствующая оксибензойной кислотѣ, посредствомъ нитрированія даетъ двѣ различныхъ нитробензойныхъ кислоты, которыя при возстановленіи даютъ тѣ же амидобензойныя кислоты, дающія въ свою очередь салициловую кислоту (сравн. съ стр. 139). Слѣдовательно, въ обоихъ случаяхъ группа азота должна расположиться симметрически относительно группъ карбоксила, а это можетъ только быть при тѣхъ структурныхъ формулахъ, гдѣ бромъ занимаетъ 3 мѣста.



оксибензойная
кислота

метабромбензойная
кислота

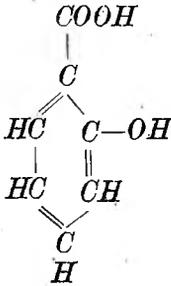
двѣ различныхъ изомерныхъ бром-
стаамидобензойныхъ кислоты



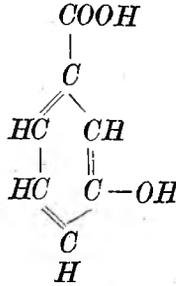
двѣ тождественныхъ амидобен-
зойныхъ кислоты

двѣ тождественныхъ оксибензойныхъ
кислоты, именно салициловая кислота

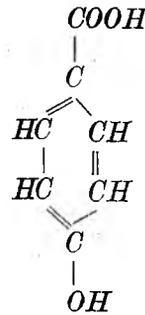
Салициловая кислота имѣеть, слѣдовательно, группы $COOH$ и OH въ мѣстахъ 1, 2; оксибензойная кислота — въ мѣстахъ 1, 3; слѣдовательно, для параоксибензойной кислоты остаются мѣста 1, 4



салициловая кислота

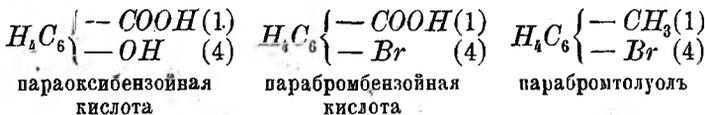


оксибензойная кислота

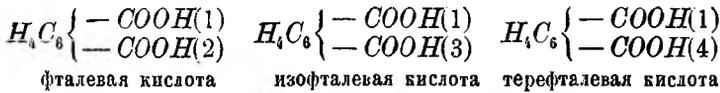


параоксибензойная
кислота

Параоксибензойная кислота соответствует парабромбензойной кислотѣ, которая образуется при окислении монобромтолуола, изъ котораго можно также получить терефталевую кислоту. Эти отношенія выражаются посредствомъ слѣдующихъ формулъ:



Такъ какъ, слѣдовательно, терефталевая кислота содержитъ оба карбоксила въ мѣстахъ 1, 4, изофталевая кислота въ мѣстахъ 1, 3, то для фталевой кислоты остаются мѣста 1, 2:



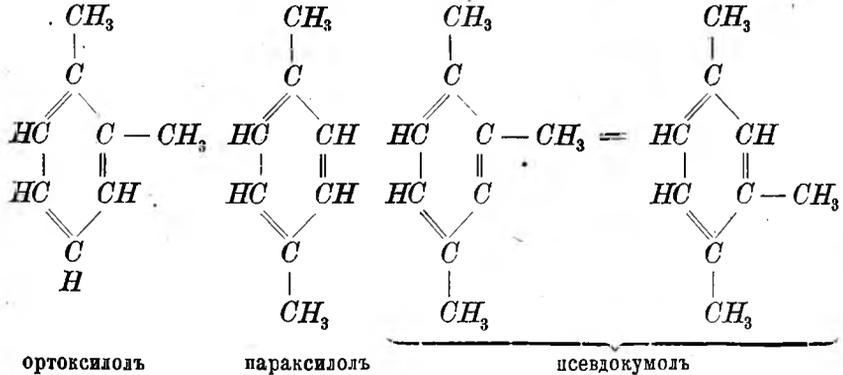
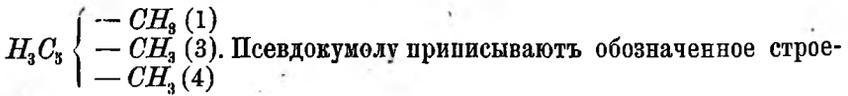
Разсмотрѣнныя выше діоксикарбоновыя кислоты стоятъ въ многократномъ, такъ сказать, генетическомъ отношеніи къ другимъ двупроизводнымъ бензола. Смотря потому, соотвѣтствуетъ ли какое либо производное фталевой, или изофталевой, или терефталевой кислотѣ, мы и приписываемъ обоему его замѣстителю мѣста 1, 2 или 1, 3 или 1, 4.

Такимъ образомъ въ углеводородахъ C_nH_{2n-6} , въ которыхъ будутъ входить два спиртовыхъ радикала $C_rH_{2r+1} = AR$, какъ боковыя цѣпи, и которые вслѣдствіе этого будутъ имѣть составъ $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{cases} -AR \\ -AR \end{cases}$ (см. стр. 159), при сильномъ окисленіи оба атома углерода, непосредственно примыкающіе къ бензольному ядру, обращаются въ карбоксилы, а остальные, если таковыя будутъ, отдѣляются. Отъ этого происходитъ одно изъ трехъ изомерныхъ бензолдіоксикарбоновыхъ кислотъ, смотря по тому, будетъ ли она фталевой, или изофталевой, или терефталевой кислотой, приписываютъ обоему спиртовымъ радикаламъ мѣста $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{cases} -AR(1) \\ -AR(2) \end{cases}$, или $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{cases} -AR(1) \\ -AR(3) \end{cases}$, или $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{cases} -AR(1) \\ -AR(4) \end{cases}$. Такимъ образомъ тому этилтолуолу или метилэтилтолуолу, который при окисленіи обѣихъ боковыхъ цѣпей даетъ терефталевую кислоту, мы приписываемъ мѣста 1, 4, равно какъ промежуточному члену, толуиловой кислотѣ, которая образуется при медленномъ окисленіи посредствомъ единственнаго превращенія цѣпи этила въ карбоксиль, мы приписываемъ тѣ же мѣста:



По тремъ производнымъ бензола было уже на стр. 145 объяснено изслѣдованіе строенія трехъ трибромбензоловъ.

А также три бензолтриоксикарбоновыхъ кислоты $\text{H}_3\text{C}_6 \{(\text{COOH})_3\}$, по своему строенію извѣстны. Тримесиновая кислота соотвѣтствуетъ мезитилену (смотри стр. 147), слѣдовательно будетъ 1, 3, 5. Тримеллитовая кислота происходитъ посредствомъ дальнѣйшаго окисленія ксилндровой кислоты, представленной изъ псевдокумола

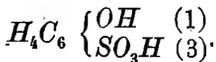


Когда, слѣдовательно, тримеллитовая кислота имѣеть мѣста 1, 2, 4 = 1, 3, 4 и тримесиновая мѣста 1, 3, 5, то для гемимелитовой кислоты остаются только мѣста 1, 2, 3. Такимъ образомъ имѣють:



Генетическія отношенія къ этимъ кислотамъ даютъ строеніе для другихъ трехъ производныхъ бензола. Разсмотрѣнныя опредѣленія мѣсть основываются на томъ предположеніи, что, при химическихъ превращеніяхъ боковыхъ *цѣтей* бензола, относительное положеніе ихъ не измѣняется отъ перераспределенія. Это предположеніе можетъ осуществиться во многихъ случаяхъ, но напередъ нельзя его ожидать съ достовѣрностью.

Одно какое либо соединеніе само при медленномъ нагрѣваніи можетъ иногда переходить въ изомерное съ этимъ соединеніе. Такъ на примѣръ смѣсь изъ фенола и сѣрной кислоты, представленная сама себѣ, содержитъ сначала немного, а спустя нѣсколько недѣль преимущественно сульфометафеноловую кислоту



Если же это вещество нагревать, то содержаніе сульфопара-
 феноловой кислоты $H_4C_6 \begin{cases} OH & (1) \\ SO_3H & (4) \end{cases}$ постоянно прибавляется, и если
 долгое время нагревать отъ 100 до 110°, то будемъ исключительно
 имѣть парахислоту. Это превращеніе въ парахислоту отчасти по-
 казываетъ также чистыя, отъ солей отдѣленные сульфометакислоты
 при превращеніи въ паръ на водяной банѣ; при продолжитель-
 номъ же нагреваніи показываетъ совершенно чистыя.

Въ этомъ отношеніи, кажется, для опредѣленія у двупроизвод-
 ныхъ бензола изложенные методы стр. 144 познанаія числа воз-
 можныхъ трехъ производныхъ отличаются большей достовѣрностью,
 чѣмъ методы отношенія къ діоксикарбовымъ кислотамъ, такъ
 какъ, при превращеніи атомныхъ группъ, замѣщающихъ водородъ,
 въ карбоксила, требуются тѣ химическія реакціи, которыя сопро-
 вождаются болѣе сильнымъ обмѣномъ мѣстъ. Наиболѣе достовѣрны,
 конечно, такія генетическія отношенія двупроизводныхъ бензола,
 у которыхъ химическому превращенію соотвѣтствуетъ также обрат-
 ное превращеніе полученныхъ продуктовъ въ тѣ соединенія, изъ ко-
 торыхъ непосредственно исходили.

На основаніи предъидущихъ соображеній и достигнутой, съ по-
 мощью химическихъ превращеній, связи между извѣстными въ хи-
 мическомъ строеніи соединеніями съ другими, еще неизвѣстнаго
 строенія, составили въ нижеслѣдующей таблицѣ перечень самыхъ
 важныхъ двузамѣщенныхъ продуктовъ бензола по выведенному для
 нихъ строенію *).

*) Это самое заимствовано отъ Ланденбурга — «Теорія ароматическихъ соеди-
 неній» 1876.

	Орто.	Мета.	Пара.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$	Точ. кил. 179 ⁰ , жидкое. Изъ о-хлор-фенола и PCl_3 .	Изъ m-нитрованилина посредствомъ превращенія въ нитрохлорбензолъ, въ хлоранилинъ и т. д. Точ. кил. 172 ⁰ , жидкое.	Точ. кил. 173 ⁰ , точ. плав. 56, 4 ⁰ . Изъ бензола и хлора, а также изъ паранитрованилина.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ Br \end{cases}$	—	—	Изъ p-хлоръ и p-броманилина. Точ. кил. 196, 3 ⁰ , точ. плав. 67, 4 ⁰ .
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ J \end{cases}$	Точ. кил. 229 ⁰ —230 ⁰ , жидкое. Изъ о-хлоранилина.	—	Точ. кил. 226 ⁰ —227 ⁰ , точ. плав. 57 ⁰ . Изъ p-хлоранилина.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$	Точ. плав. 7 ⁰ , точ. кил. 176 ⁰ . Изъ фенола и хлора, изъ о-нитрофе-нола, изъ о-хлоранилина.	Точ. кил. 214 ⁰ . Изъ m-хлоранилина.	Точ. плав. 4, 1 ⁰ , точ. кил. 217 ⁰ . Изъ фенола и хлора изъ p-хлоранилина.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ NO_2 \end{cases}$	Точ. плав. 15(32, 5 ⁰), точ. кил. 243 ⁰ . Хлорбензолъ и HNO_3 .	Точ. плав. 48 ⁰ , точ. кил. 238 ⁰ . Изъ m-нитрованилина.	Точ. пл. 83 ⁰ , т. кил. 242 ⁰ . Изъ C_6H_5Cl и HNO_3 , изъ p-нитроанилина.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ NH_2 \end{cases}$	Точ. кил. 207 ⁰ , слабое основаніе. Изъ о-хлорнитробензола.	Точ. кил. 230 ⁰ , сильное основаніе. Изъ m-хлорнитробензола.	Точ. кил. 230 ⁰ , точ. плав. 70 ⁰ . Ромбач. криемы изъ p-нитрохлор-бензола и изъ ацетанилида.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ SO_3H \end{cases}$	Амидъ плавится при 182, 5 ⁰ . Кислоты получаютъ изъ о-сульфоамидобен-зольныхъ кислотъ.	Точ. плав. амида 148 ⁰ . Кислоты изъ m-сульфоамидобензольныхъ кис-лотъ.	Точ. плав. хлорюра 55 ⁰ , амида 143 ⁰ . Изъ хлорбензола и H_2SO_4 . По-средствомъ PCl_3 p-дихлорбензола.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ Br \end{cases}$	Точ. плав. 1 ⁰ , точ. кил. 223, 8 ⁰ . Изъ бензола, изъ о-броманилина.	Жидкое, точ. кил. 219, 4 ⁰ . Изъ m-бром-анилина, изъ бромацетанилида.	Точ. плав. 89, 3 ⁰ , точ. кил. 218, 7 ⁰ . Изъ бензола и брома, изъ p-бром-анилина, изъ p-бромфенола.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ J \end{cases}$	Точ. кил. 257, 4 ⁰ . Изъ о-бромани-лина.	Точ. кил. 252 ⁰ , жидкое. Изъ m-бром-анилина.	Точ. плав. 91, 9 ⁰ , точ. кил. 251, 5 ⁰ . Изъ p-броманилина.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ OH \end{cases}$	Точ. кил. 191 ⁰ до 195 ⁰ , жидкое. Изъ о-броманилина и о-амидофенола.	Точ. плав. 32 ⁰ —33 ⁰ , точ. кил. 236 ⁰ . Изъ m-броманилина.	Точ. плав. 64 ⁰ , точ. кил. 238 ⁰ . Изъ p-броманилина.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases}$	Точ. плав. 41 ⁰ , точ. кил. 261 ⁰ . Изъ C_6H_5Br и HNO_3 , изъ о-нитрани-лина.	Точ. плав. 56, 4 ⁰ , точ. кил. 265, 5 ⁰ . Изъ m-нитрованилина.	Точ. плав. 126 ⁰ —127 ⁰ , точ. кил. 255 ⁰ до 256 ⁰ . Изъ p-нитроани-лина, изъ C_6H_5Br и HNO_3 .
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ NH_2 \end{cases}$	Точ. плав. 31, 5 ⁰ , точ. кил. 229 ⁰ . Изъ о-нитрованилина.	Точ. плав. 18 ⁰ , точ. кил. 251 ⁰ . Изъ m-нитрованилина.	Правильные октаэдръ. Точ. плав. 63 ⁰ , безъ разложенья не перего-вляется. Изъ анлидона, изъ p-ни-тробензола и p-нитрованилина.

	Орто.	Мета.	Пара.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ SO_3H \end{cases}$	Изъ (γ) о-сульфоамидобензолныхъ кислотъ, точ. плав. амида 1860.	Изъ (α) п-сульфоамидобензолныхъ кислотъ, точ. плав. амида 1540, тождественъ съ сульфобромистобензолными кислотами.	Точ. плав. 86°, точ. плав. амида 1660. Изъ C_6H_4Br и H_2SO_4 изъ р-сульфоамидовыхъ кислотъ (сульфонильной кислоты).
$C_6H_4 \begin{cases} J \\ J \end{cases}$	—	Точ. плав. 40,40, точ. кип. 284,70. Изъ п-йоданилина.	Точ. плав. 1270, точ. кип. 2850. Изъ бензола, йода и йодной кислоты, изъ йоданилина.
$C_6H_4 \begin{cases} J \\ OH \end{cases}$	Изъ о-амидофенола, изъ фенола, йода и йодной кислоты, изъ йодпярнитрофенола, посредствомъ замѣненія NO_2 черезъ Н. Даетъ посредствомъ плавленія калия пирокатехинъ.	Твер. Изъ п-йоданилина, изъ фенола, йода и HgO . Даетъ посредствомъ плавленія калия резорсинъ.	Точ. плав. 910. Изъ р-йоданилина, изъ фенола и йода, йодной кислоты и калия, изъ р-амидофенола посредствомъ плавленія калия гидроксидъ или резорсинъ.
$C_6H_4 \begin{cases} J \\ NO_2 \end{cases}$	Точ. плав. 490. Изъ о-нитроанилина и изъ йодбензола при нитрировании.	Точ. плав. 360, точ. кип. около 2800. Изъ п-нитроанилина.	Точ. плав. 171,40. Изъ р-нитроанилина, также изъ йодбензола и HNO_3 .
$C_6H_4 \begin{cases} J \\ NH_2 \end{cases}$	—	Точ. плав. 250. Изъ п-нитроанилина. Кристаллизуется въ таблички.	Точ. плав. 600. Изъ англина и йода и изъ р-йоднитробензола.
$C_6H_4 \begin{cases} J \\ SO_3H \end{cases}$	Мало извѣстно.	Изъ йодбензола и H_2SO_4 . Кристаллизуется, даетъ посредствомъ плавленія калия резорсинъ.	
$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	Пирокатехинъ. Точ. плав. 1020, точ. кип. 2400 до 2450. Происходитъ изъ о-хлорфенола и изъ о-йодфенола при плавленія съ калемъ при сухой перегонкѣ протокатехинной кислоты (1, 3 — 4). Дюкенизойная кислота происходитъ при плавленіи сульфорогфеноловой кислоты съ калемъ.	Резорсинъ. Точка плав. 990 (точ. плав. 104), точ. кип. 2710. Происходитъ изъ п-йодфенола и плавленія калия, изъ п-бромфенола точно такимъ же образомъ.	Гидрохинонъ, точ. плав. 1690. Происходитъ изъ р-нитрофенола посредствомъ превращенія въ п-нитроанизолъ, амидоанизолъ, диазонизолъ и разложенія послѣднато при кипяченіи съ водою. При окисленіи р-димидабензола и р-амидофенола происходитъ хинонъ.
$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases}$	Точ. плав. 450, точ. кип. 2140. Изъ фенола и HNO_3 . Метилэфиръ даетъ посредствомъ NH_3 о-нитроанилинъ. Происходитъ изъ о-бромнитробензола посредствомъ KOH .	Точ. плав. 960. Изъ п-динитробензола и п-нитроанилина.	Точ. плав. 1140. Изъ фенола и HNO_3 . Метилэфиръ даетъ посредствомъ NH_3 р-нитроанилинъ. Изъ послѣднато при кипяченіи съ $NaOH$. Такъ же изъ р-бромнитробензола по-

Орто.	Мета.	Пара.
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right. \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \right. \end{matrix}$	<p>Точ. плав. 170°. Изъ о-нитрофенола.</p> <p>Сульфометафеноловая кислота. Изъ фенола и H₂SO₄, посредствомъ каталитической пирокатехинъ.</p>	<p>средствомъ NaOH. Превращается въ анисовую кислоту.</p> <p>Точ. плав. за 180°. Изъ р-нитрофенола.</p>
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$	<p>Точ. плав. 117,9°. Изъ бензола и HNO₃ даетъ посредствомъ восстановления фенилендиаминъ.</p>	<p>Изъ фенола и H₂SO₄. Посредствомъ РСl₃ происходитъ р-дихлорбензолъ, при окислении эфира происходитъ хинонъ.</p>
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$	<p>Точ. плав. 71° — 72°. Изъ о-динитробензола, изъ о-бромнитробензола и NH₃.</p>	<p>Точ. плав. 92°. Изъ бензола и HNO₃. Посредствомъ восстановления п-фенилендиаминъ.</p>
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \right. \end{matrix}$	<p>Точ. плав. 110°. Изъ п-динитробензола.</p>	<p>Точ. плав. 171° — 172°. Изъ бензола и HNO₃. Посредствомъ восстановления р-фенилендиаминъ.</p>
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \right. \end{matrix}$	<p>Точ. плав. 71° — 72°. Изъ о-динитробензола, изъ о-бромнитробензола и NH₃.</p>	<p>Точ. плав. 146°. Изъ анилина и HNO₃. Изъ р-бромнитробензола и NH₃. Изъ р-динитробензола.</p>
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right. \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \left\{ \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \right. \end{matrix}$	<p>Точ. плав. 186°. Изъ C₆H₄NO₂ и H₂S₂O₇, а также изъ C₆H₄SO₃H и HNO₃.</p>	<p>Точ. плав. амида 131°. Происходитъ, какъ ортокислота.</p>
<p>Точ. плав. 99°.</p>	<p>Точ. плав. 63°, точ. кип. 287°.</p>	<p>Точ. плав. 140°, точ. кип. 267°.</p>
<p>Кристаллизуется въ ромбоэдрические кристаллы. Изъ о-сульфонитробензойной кислоты.</p>	<p>Кристаллизуется въ тонкія иглы. Изъ п-сульфонитробензойной кислоты. Отсюда получаемая сульфобромбензойная кислота даетъ при 147, до 148° плавящеяся C₆H₄(CN)₂, которое переведено было въ изофталеую кислоту.</p>	<p>Кристаллизуется въ ромбическія таблица. Тождественна съ сульфаниловой кислотой. Изъ анилина или анилина и H₂SO₄. Изъ р-сульфонитробензойной кислоты. Получаема отсюда сульфобромбензойная кислота плавится при 215°. C₆H₄(CN)₂, которая обращена была въ терефталевую кислоту. Посредствомъ окисления получается хинонъ.</p>

	Орто.	Мета.	Пара.
$C_6H_4 \begin{cases} SO_2H \\ SO_3H \end{cases}$	—	Изъ сульфобензойной кислоты и щелочей H_2SO_4 . Даетъ посредствомъ перегонки съ KCN при 1600 плавищійся нитрилъ изофтагелевой кислоты.	Изъ сульфобензойной кислоты и щелочей H_2SO_4 . Даетъ при перегонкѣ съ KCN при 2200 плавищійся нитрилъ терефтагелевой кислоты.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ CH_3 \end{cases}$	Жидкое. Точка кип. 157°. Изъ ортотолуидина. При окисленіи сгустаетъ.	Жидкое. Точ. кип. 156°. Изъ ацетопаразолуидина и хлора. Посредствомъ окисленія п-хлорбензойною кислоту.	Точ. плавл. 6,50°, точ. кип. 160,5°. Изъ толуола и хлора. Изъ р-толуидина. Даетъ при окисленіи р-хлорбензойную кислоту.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ CH_3 \end{cases}$	Точ. кип. 181°. Изъ толуола и брома. Посредствомъ Na и SCl_2 ортоксилятъ, откуда посредствомъ окисленія ортотолуомавой кислоты. Образуется также изъ ортотолуидина.	Точ. кип. 182°. Изъ ацетопаразолуидина или ацетортотолуидина и брома и т. д. Посредствомъ окисленія п-бромбензойной кислоты.	Точ. пл. 28,6°, точ. к. 185,2°. Изъ толуола и брома. Посредствомъ окисленія р-бромистобензойной кислоты. Посредствомъ Na и CH_2S р-ксилолъ, откуда терефтагелевая кислота посредствомъ окисленія.
$C_6H_4 \begin{cases} S \\ CH_3 \end{cases}$	Точ. кип. 205°. Изъ ортотолуидина. Посредствомъ окисленія о-толуомавой кислоты.	Точ. кип. 204°. Изъ п-толуидина.	Точ. плавл. 35°, точ. кип. 211,5°. Изъ р-толуидина. Посредствомъ окисленія р-толуобензойной кислоты.
$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH_3 \end{cases}$	Точ. плавл. 31°, точ. кип. 185° — 188°. Изъ о-толуидина.	Жидкое. Точ. кип. 195° — 200°. Изъ толуола и H_2O_2 . Посредствомъ плавленія калия окисбензойную кислоту. Метилэфиръ изъ бромфенола, Na и SCl_2 даетъ при окисленіи метилоксибензойную кислоту.	Точ. плавл. 35,50°, точ. кип. 200°. Изъ р-толуидина въ коровью мочу, въ камнеугольный деготь. Посредствомъ плавленія калия параоксибензойную кислоту. Метилэфиръ даетъ при окисленіи анисовую кислоту.
$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \end{cases}$	Точ. кип. 2220 — 2230. Изъ толуола и HNO_3 . Изъ динитротолуола, посредствомъ превращенія въ нитротолуидинъ (точ. плавл. 77,50°) и т. д.	Точ. кип. 280°. Изъ нитро-р-алетолуидина и тро-о-алетолуидина. Посредствомъ окисленія п-нитробензойной кислоты.	Точ. плавл. 540° точ. кип. 2360. Изъ толуола и HNO_3 . Посредствомъ окисленія р-нитробензойной кислоты.
$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_3 \end{cases}$	Жидкое. Точ. кип. 197°. Тождественно съ псевдотолуидинимъ. Посредствомъ возстановленія о-нитротолуома.	Жидкое. Точ. кип. 197°. Посредствомъ возстановленія п-нитротолуома.	Точ. плавл. 45°, точ. кип. 1980. Изъ нитротолуола посредствомъ возстановленія.

	Орто.	Мета.	Пара.
$C_6H_4 \begin{cases} SO_2H \\ CH_3 \end{cases}$	Точ. плав. амла 153°. Изъ толуола и H_2SO_4 . Изъ р-сульфобромистого толуоловой кислоты. Посредствомъ плавления съ калиемъ о-креозоль и салициловая кислота.	Точ. плав. амла 91°. Посредствомъ отнятия брома у сульфорозного-дуловой кислоты.	Точ. плав. амла 137°. Изъ толуола и H_2SO_4 . Посредствомъ плавления съ калиемъ р-креозоль и параоксибензойную кислоту.
$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	Жидкое. Точ. кин. 140° — 141°, 141°—143°. Изъ р-кайлиновой кислоты посредствомъ перегонки съ известью. Изъ о-бромтолуола, Na, SCH_3 . Посредствомъ окисления толуоловой кислоты.	Жидкое. Точ. кин. 138°—139°. Посредствомъ перегонки метилеиновой кислоты. Получаютъ въ камнеугольномъ дегтѣ. Посредствомъ окисления изофталевой кислоты.	Точ. плав. 15°, точ. кин. 136°. Изъ р-бромтолуола и Na и SCH_3 . Изъ р-дибромбензола, Na и SCH_3 . Посредствомъ окисления р-толуиловой кислоты и терефталевой кислоты.
$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$	Точ. плав. 102°. Изъ о-силола. Изъ ортогаллуцина посредствомъ превращенія въ эвонануръ и т. д. Изъ ортогаллуголицинаго масла, изъ о-сульфотолуоловой кислоты, посредствомъ окисления фталевой кислоты.	Точ. плав. 105°. Изъ унйтииновой кислоты и извести посредствомъ перегонки. При окислении изофталевой кислоты.	Точ. плав. 176°—177°. Посредствомъ окисления р-кислотомъ. Изъ толлиторичинаго масла.
$C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$	Фталевая кислота. Точ. плав. 180°, 213°. Посредствомъ окисления нафталиномъ и производнымъ, алмазраномъ, о-толуиловой кислотой.	Изофтаменная кислота. Точ. плав. за 300°. Посредствомъ окисления кислотомъ. Изъ сульфобензойнаго кислота кали и муравьинокислаю на три при плавлении.	Терефталевая кислота. Перегоняется безъ плавления. Въ горячей водѣ совсемъ не растворяемо. Посредствомъ окисления терпентинаго масла. Посредствомъ окисления р-кислотомъ.
$C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ CO_2H \end{cases}$	Хлорсалициловая кислота. Точ. плав. 140°, точ. плав. 137°. Изъ салициловой кислоты и PCl_5 , по разложенію съ водой.	Точ. плав. 153°. Изъ сульфобензойной кислоты. Изъ п-диазоамидобензойной кислоты. Изъ бензойной кислоты. Посредствомъ окисления ш-хлортолуоломъ.	Хлоррациловая кислота. Точ. плав. 236°—237°. Изъ р-амидобензойной кислоты. Изъ параоксибензойной кислоты и PCl_5 , по разложенію съ водой и посредствомъ окисления р-хлортолуоломъ.
$C_6H_4 \begin{cases} Br \\ CO_2H \end{cases}$	Точ. плав. 137,5°, точ. плав. 147°. Изъ антрахиловой кислоты. Изъ	Точ. плав. 155°. Изъ бензойной кислоты и брома. Изъ бензойнокис-	Бромрациловая кислота. Точ. плав. 251°. Посредствомъ окисления р-

	Орто.	Мета.	Пара.
$\begin{matrix} \text{J} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \right.$	<p>ш-бромнитролуола и KCN и т. д. Посредством окисления о-бромтолуола.</p> <p>Точ. плав. 156°—157°. Посредством окисления о-толуолола. Изъ ацетановой кислоты. Изъ ш-юдинтробензола.</p> <p>Точ. плав. 141°. Посредством окисления с-нитрозимитовой кислоты. Изъ бензойной к-ты и HNO_3. Посредством восстановления даятъ антрахиловую кислоту.</p> <p>Антрахиловая кислота. Точ. плав. 144°—145°. Изъ о-нитробензойной кислоты, изъ нитро ш-бромбензойной кислоты. Изъ нитро посредством азотистой кислоты даетъ она салicyловую кислоту.</p> <p>Салициловая кислота. Точ. плав. 156°. Изъ антрахиловой кислоты. Изъ нагрѣннаго фенола и CO_2.</p>	<p>лато серебра и брома, изъ ди-азоамидобензойной кислоты. Изъ р-бромнитролуола и KCN. Посредством окисления ш-бромтолуола.</p> <p>Точ. плав. 185°. Точ. плав. 187°. Изъ диазоамидобензойной кислоты. Изъ бензойной и йодной кислоты.</p> <p>Точ. плав. 141°—142°. Изъ бензойной кислоты и азотной.</p> <p>Бензаминовая кислота. Точ. плав. 173°. Посредством восстановления ш-нитробензойной кислоты. Посредством азотистой кислоты происходитъ окисбензойная кислота.</p> <p>Окисбензойная кислота. Точ. плав. 200°. Изъ ш-амидобензойной кислоты. Изъ сульфобензойной кислоты. Посредством плавления кали.</p> <p>Бензойносерная кислота. Калiйная соль кристаллизуется въ одноклинныя кристаллы. Изъ бензойной кислоты и серной. Посредством плавления кали окисбензойная кислота. Посредством плавления съ муравьинокислымъ калиемъ изоталевая кислота.</p>	<p>Пара.</p> <p>бромтолуола, и посредством окисления бромдигбензола.</p> <p>Иоданталоная кислота. Точ. плав. выше 250°, возгоняется передъ этимъ. Посредством окисления р-толуолола.</p> <p>Точ. плав. 240°. Точ. плав. 238°, точ. плав. 233°. Посредством окисления р-нитротолуола, изъ бензойной кислоты и азотной.</p> <p>Амиодрациловая кислота. Точ. плав. 186°—187°. Посредством нитробензойной кислоты происходитъ параксисбензойная кислота.</p> <p>Параксисбензойная кислота. Точ. плав. 210° (ниже разложен). Изъ р-амидобензойной кислоты, изъ анисового.</p> <p>Калiйная соль кристаллизуется въ иглы. Изъ бензойной кислоты и серной. Посредством плавления съ калиемъ происходитъ параоксисбензойная кислота. Посредством плавления съ муравьинокислымъ натриемъ терфталевая кислота.</p>
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \right.$			
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \right.$			
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \right.$			
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \right.$			

26. Ароматическіе углеводороды.

Углеводороды съ бензольнымъ ядромъ. — Изъ бензола образуется посредствомъ однократнаго или многократнаго введенія алкогольныхъ радикаловъ C_nH_{2n+1} вмѣсто водорода огромное число углеводородовъ C_nH_{2n-6} . Они въ слѣдующей таблицѣ представлены въ формулахъ, которыя по мѣсту, занимаемому радикаломъ въ бензолѣ, и при помощи обозначенія этихъ мѣстъ нумерами (1), (2), (3), (4), (5), (6), разъясняютъ намъ составъ изомерій этихъ углеводородовъ.

Углеводороды C_nH_{2n-6} .

		Точка кипѣнія.
C_6H_6	Бензолъ	C_6H_6 81°
C_7H_8	Толуолъ или метилбензолъ	$H_3C_6-CH_3$ 111°
C_8H_{10}	Ортоксилолъ или 1, 2—диметилбензолъ	$H_4C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (2) \end{cases}$ 140°
	Изоксилолъ или 1, 3—диметил-бензолъ .	$H_4C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (3) \end{cases}$ 137°
	Метилтолуолъ или 1, 4—диметилбензолъ	$H_4C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (4) \end{cases}$ 136°
	Этилбензолъ	$H_5C_6--C_2H_5$ 134°
C_9H_{12}	Мезитилень или 1, 3, 5—триметилбензолъ	$H_3C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (3) \\ -CH_3 (5) \end{cases}$ 163°
	Псевдокумоль или 1, 3, 4—триметилбензолъ	$H_3C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (3) \\ -CH_3 (4) \end{cases}$ 166°
	Параэтилметилбензолъ	$H_4C_6 \begin{cases} -C_2H_5 (1) \\ -CH_3 (4) \end{cases}$ 161°
	Этилметилбензолъ	$H_4C_6 \begin{cases} -C_2H_5 (5) \\ -CH_3 (3) \end{cases}$ 158°
	Пропилбензолъ	$H_5C_6-(CH_2CH_2CH_3)$ 157°
$C_{10}H_{14}$	Изопропилбензолъ, кумоль	$H_5C_6-\begin{matrix} CH \\ \\ CH_3 \end{matrix}$ 151°
	Дуроль или тетраметилбензолъ	$H_2C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (2) \\ -CH_3 (4) \\ -CH_3 (5) \end{cases}$ 190°
	Этилзоксилолъ или диметилметилбензолъ	$H_3C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -CH_3 (3) \\ -C_2H_5 (5) \end{cases}$ 184°
	Парадизтилбензолъ	$H_4C_6 \begin{cases} -C_2H_5 (1) \\ -C_2H_5 (4) \\ -CH_3 (1) \end{cases}$ 178°
	Кумоль или параметилпропилбензолъ .	$H_4C_6 \begin{cases} -CH_3 (1) \\ -(CH_2CH_2CH_2CH_3) \end{cases}$ 175° (4)

$C_{10}H_{14}$	Изокумоль, параметилкумоль	H_4C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH \end{array} \right\}$	171°
	Нормальный бутилбензол	H_3C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_2 \\ -CH_2 \\ -CH_2 \end{array} \right\}$	180°
	Изобутилбензол	H_3C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_2 \\ -CH-CH_3 \end{array} \right\}$	167°
	Бутилбензол	H_3C_5	$\left. \begin{array}{l} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH \\ -CH_2 \\ -CH_3 \end{array} \right\}$	171°
$C_{11}H_{16}$	Амилбензол	H_5C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_2 \\ -CH_2 \\ -CH-CH_3 \end{array} \right\}$	193°
	Дэтилтолуоль	H_3C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_3 \\ -C_2H_5 \\ -CH \\ -C_2H_5 \end{array} \right\}$	178°
$C_{12}H_{18}$	Амилметилбензол	H_4C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_2 \\ -CH_2 \\ -CH-CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \end{array} \right\}$	213°
$C_{13}H_{20}$	Амилдиметилбензол	H_5C_6	$\left. \begin{array}{l} -CH_2 \\ -CH_2 \\ -CH-CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \end{array} \right\}$	232°

Углеводороды C_nH_{2n-8} .

C_8H_8	{	Стироль	H_3C_6	{	— CH CH ₂	146°
C_9H_{10}		Аллилбензолъ, фенилпропиленъ	H_3C_6		{	
$C_{10}H_{12}$	{	Фенилбутиленъ	H_3C_6	{	— CH ₂ CH ₂ CH CH ₂	177°
		Бутиленбензолъ	H_3C_6		{	
$C_{11}H_{14}$	{	Изопропилвинилбензолъ	H_4C_6	{	— C—CH ₃ H — CH CH ₂ CH ₃	203°
$C_{12}H_{16}$		Изопропилаллилбензолъ	H_4C_6		{	
$C_{13}H_{18}$	{	Изопропилбутиленбензолъ	H_4C_6	{	— C—CH ₃ H — CH CH CH ₂ CH ₃	242°

Углеводороды C_nH_{2n-10} .

C_8H_6	Ацетенилбензолъ	H_3C_6	$\left\{ \begin{array}{l} -C \\ \\ CH \end{array} \right.$	139°
$C_{10}H_{10}$				

Углеводороды C_nH_{2n-14} съ двумя бензольными ядрами.

$C_{12}H_{10}$	Дифениль	$H_3C_6-C_6H_5$	254°
$C_{13}H_{12}$	Фенилтолуоль	$H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_5 (1) \\ -CH_3 (4) \end{array} \right.$	265°
	Дифенилметанъ	$H_2C \left\{ \begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \end{array} \right.$	261°
	Дитолуоль	(1) $H_3C-C_6H_4(4) H_3C-C_6H_4(2)$	
		(1) $H_3C-C_6H_4(4) H_3C-C_6H_4(4)$ твердое т. плав. 120° жидкое	
	Дибензилъ	$H_3C_6-CH_2$	284°
$C_{14}H_{14}$	Дифенилэтанъ	$H_3C_6-CH_2$ C_6H_5 $HC-CH_3$	269°
	Бензилтолуоль	$H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3 (1) \\ -CH_2 (4) \\ -C_6H_5 \end{array} \right.$	285°
	Дитолуилметанъ	$H_4C_6-C-CH_3$ $H_3C \quad H \quad CH_3$	—
	Дибензилметанъ	$H_2C-C-CH_2$ $H_3C_6 \quad H \quad C_6H_5$ $H_3C_6-CH_2$	295°
$C_{15}H_{16}$	Бензилэтилбензолъ	$H_4C_6-C_2H_5$ CH_3	294°
	Этилбензолтолуоль, фенилтолуолэтанъ	H_3C_6-CH $H_3C-C_6H_4$	279°
$C_{17}H_{20}$	Бензилкумоль	$H_3C_6 \left\{ \begin{array}{l} -CH_3 (1) \\ -C_6H_7 (4) \\ -CH_2 \\ C_6H_5 \end{array} \right.$	296°

$C_{16}H_{18}$	Дитолуолэтанъ	$H_4C_6 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} - C_6H_4$	296°
		$H_3C \quad H \quad CH_3$	
$C_{16}H_{18}$	Дифенилдиметилэтанъ	$H_3C - \overset{\overset{H}{ }}{C} - C_6H_5$	—
		$H_3C - \overset{\overset{H}{ }}{C} - C_6H_5$	
$C_{19}H_{24}$	Димезитилметанъ	$(H_3C)_3 \equiv C_6H_2$	—
		$H - \overset{\overset{H}{ }}{C} - H$	
		$(H_3C)_3 \equiv C_6H_2$	

Углеводороды C_nH_{2n-16} съ двумя бензольными ядрами.

$C_{14}H_{12}$	Стильбенъ, толуиленъ, симметрическій дифенилэтиленъ	$HC - C_6H_5$	306°
		$HC - \overset{\overset{CH_2}{ }}{C} - C_6H_5$	
$C_{16}H_{16}$	Несимметрическій дифенилэтиленъ	$H_3C_6 - \overset{\overset{H}{ }}{C} - C_6H_5$	277°
		$H_3C_6 - \overset{\overset{H}{ }}{C} - C_6H_5$	
$C_{16}H_{16}$	Диметилстильбенъ, симметрическій дитолуолэтиленъ	$HC - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} - C_6H_4$	—
		$HC - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} - C_6H_4$	
$C_{16}H_{16}$	Несимметрическій дитолуолэтиленъ	$H_4C_6 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} - C_6H_4$	304°
		$H_3C \quad CH_3$	

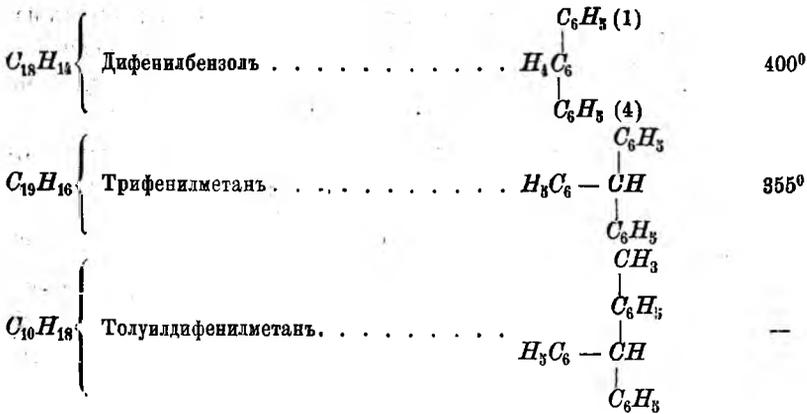
Углеводороды C_nH_{2n-18} съ двумя бензольными ядрами.

$C_{14}H_{10}$	Толанъ	$H_3C_6 - C \equiv C - C_6H_5$	60°
$C_{16}H_{14}$	Диметилтоланъ	$H_4C_6 - C \equiv C - C_6H_4$	136°
		$H_3C \quad CH_3$	

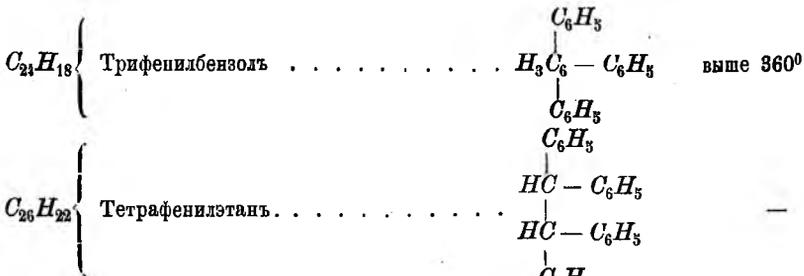
Углеводороды C_nH_{2n-22} съ двумя бензольными ядрами.

$C_{16}H_{10}$	Диакетенилфениль	$H_3C_6 - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_5$	97°
----------------	----------------------------	---	-----

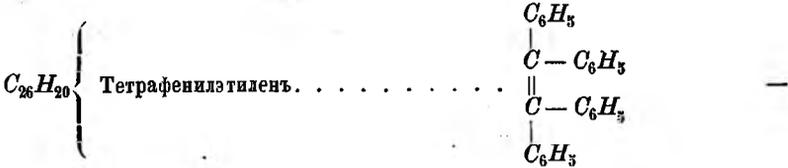
Углеводороды C_nH_{2n-22} съ тремя бензольными ядрами.



Углеводороды C_nH_{2n-30} съ четырьмя бензольными ядрами.



Углеводороды C_nH_{2n-32} съ четырьмя бензольными ядрами.



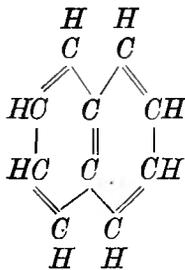
Углеводороды C_nH_{2n-16} съ двумя бензольными ядрами, связанными кольцеобразно.



Нафталинъ $C_{10}H_8$. — Какъ бензолъ C_6H_6 служитъ основнымъ типомъ для большаго числа ароматическихъ тѣлъ, т. е. послѣднiя

образуются изъ него и могутъ быть опять въ него превращены, въ подобномъ же отношеніи находится и нафталинъ $C_{10}H_8$ къ другимъ ароматическимъ соединеніямъ, 10 углеродныхъ атомовъ нафталина образуютъ при своемъ соединеніи ядро для производныхъ нафталина, подобно тому какъ бензольное ядро C_6 для бензольныхъ тѣлъ.

Самъ нафталинъ съ своей стороны находится въ близкомъ отношеніи къ бензолу. А именно, черезъ окисленіе азотной кислотой образуется фталевая кислота $H_4C_6 \left\{ \begin{array}{l} -COOH \\ -COOH \end{array} \right.$. Сообразно этому полагаются дальнѣйшіе углеродные атомы около двухъ сосѣднихъ углеродовъ бензольнаго ядра. А потому принимаютъ, что сосѣдніе углеродные атомы образуютъ вмѣстѣ съ расположенными вокругъ нихъ двойное бензольное ядро и даютъ поэтому нафталину слѣдующую структурную формулу:



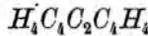
или короче $H_4C_1C_2C_4H_4$.

При принятіи такого строенія опираются на тѣ факты, что фталевую кислоту можно получить изъ производныхъ нафталина двоякимъ образомъ: одинъ разъ разрушаютъ правое (выражаясь языкомъ данной структурной формулы нафталина), другой разъ лѣвое бензольное ядро; при томъ послѣдніа каждый разъ превращаются въ углеродные атомы карбоксила, расположенные непосредственно около ненарушеннаго бензольнаго ядра. При окисленіи фталевой

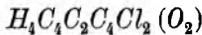
кислоты получается напр. дихлорнафтохинонъ $H_4C_{10} \left\{ \begin{array}{l} = O_2 \\ - Cl \\ - Cl \end{array} \right.$. Эти

четыре углеродныхъ атома, соединенные съ хлоромъ и кислородомъ, берутся такимъ образомъ: два выступаютъ изъ молекулы, а остальные два образуютъ оба карбоксила фталевой кислоты. Въ пентахлорнафталинѣ $H_3C_{10}Cl_5$, образуемомъ изъ дихлорна-

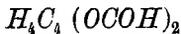
фтохинона, эти же самые четыре углеродных атома несомненно связаны съ четырьмя хлорными атомами. Изъ этого пентахлорнафталина образуется посредствомъ дѣйствія азотной кислоты тетра-хлорфталевая кислота, въ которой вышесказанные четыре углеродныхъ атома, отдѣленные при окисленіи дихлорнафтохинона, располагаются теперь около незамкнутаго бензольнаго кольца. Ибо если бы эти углеродные атомы были заключены въ кольцо, какъ въ бихлорнафтохинонѣ, то должна была бы образоваться монохлорфталевая кислота. Но вмѣсто этого получаютъ тетрахлорфталевою кислоту, что доказываетъ, что другое бензольное ядро разрушено. Вышеозначенная структурная формула для нафталиноваго ядра есть единственная, возможная при томъ случаѣ, что одинъ разъ удаляются четыре первыхъ, другой разъ четыре послѣднихъ углеродныхъ атома при каждомъ образованіи фталевой кисл., что видно изъ химическихъ примѣровъ, сравнительный обзоръ которыхъ получается изъ слѣдующаго сопоставленія:



нафталинъ



дихлорнафтохинонъ



фталевая кисл.

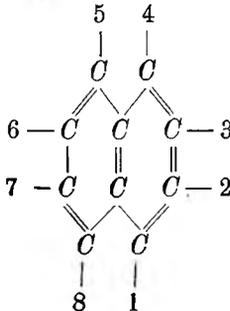


пентахлорнафталинъ



тетрахлорфталевая кисл.

Взглядъ на структурную формулу нафталиннаго ядра показываетъ, что эти восемь единицъ сродства суть двойкаго характера. Съ одной стороны углероды 1, 4, 5, 8 имѣютъ между собой одинаковое значеніе (α), съ другой стороны и для остальныхъ углероды 2, 3, 6, 7, (β).



Вслѣдствіе этого происходятъ два различныхъ монозамѣщенны нафталина, смотря потому, какой водородный атомъ замѣщае^т

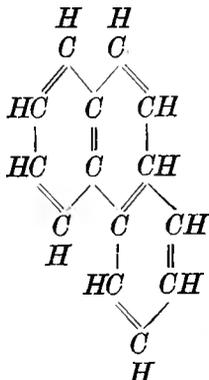
одноатомнымъ атомомъ или одноатомнымъ радикаломъ 1, 4, 5, 8 или 2, 3, 6, 7.

Углеводороды нафталиновой группы.

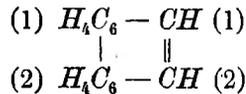
		точ. кип.
$C_{10}H_8$	нафталинъ	218°
$C_{11}H_{10}$	метилнафталинъ $H_7C_{10} - CH_3$	231°
$C_{12}H_{10}$	аценафтенъ, этиленнафталинъ $H_6C_{10} \begin{cases} CH_2 \\ \\ CH_2 \end{cases}$	277°
$C_{12}H_8$	аценафталинъ, ацетиленнафталинъ. $H_6C_{10} \begin{cases} CH \\ \\ CH \end{cases}$	—
$C_{17}H_{14}$	бензилнафталинъ, нафтилфенилметанъ. $H_7C_{10} - \begin{array}{c} H \\ \\ C - C_6H_5 \\ \\ H \end{array}$	335°
$C_{20}H_{14}$	3 динафтила $H_7C_{10} - C_{10}H_7$	—
<p>α. точк. плав. 154°; β. точк. плав. 187°; $\alpha\beta$. точк. плав. 76°; смотря по мѣсту углеводородныхъ атомовъ, связанныхъ иѣпеобразно, между собой (см. выше стр. 143).</p>		
$C_{21}H_{16}$	Динафтилметанъ. $H_7C_{10} - \begin{array}{c} H \\ \\ C - C_{10}H_7 \\ \\ H \end{array}$	выше 360°

Фенантрень $C_{14}H_{10}$.

Этому углеводороду дали слѣдующую структурную формулу:



или короче

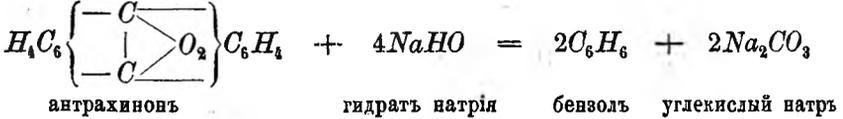


фенантрень = дюртодифениленацетиленъ.

Въ пользу такой структурной формулы говорить: еще образование антрацена посредством нагрѣванія изъ хлористаго бензила:

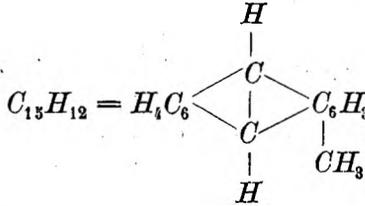


возстановленіе антрахинона въ бензолъ:



Это образованіе изъ двухъ молекулъ бензола отрицаетъ прямую зависимость обоихъ бензольныхъ ядеръ.

Извѣстны также: метилантраценъ:



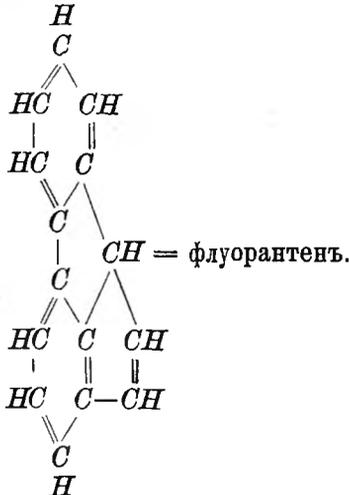
точ. плав. 209°, 190°

и диметилантраценъ H_8C_{14} $\left\{ \begin{array}{l} -OH_3 \\ -CH_3 \end{array} \right.$

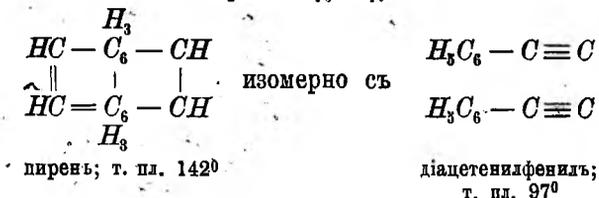
точ. плав. 224°

Флуорантенъ $C_{15}H_{10}$.

Этому углеводороду приписываютъ слѣдующее строеніе на основаніи его отношеній къ изодифеновой кислотѣ (см. стр. 61).

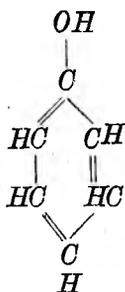


Пиренъ $C_{16}H_{10}$.

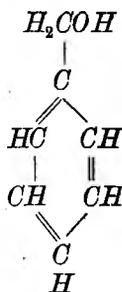


27. Ароматическіе спирты.

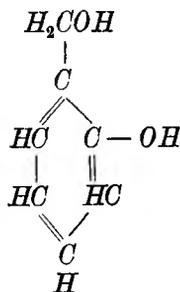
Ароматическіе спирты образуются изъ углеводовъ черезъ замѣщеніе водорода гидроксиломъ OH . Это замѣщеніе можетъ произойти двоякимъ образомъ: или OH располагается около углероднаго атома ароматическаго ядра, и тогда образуются *фенолы*, собственно ароматическіе спирты; или OH располагается около углерода боковой цѣпи, и тогда образуются въ тѣсномъ смыслѣ *спирты* названныхъ производныхъ. Если происходятъ замѣщенія обоого рода, то образуются *фенолы-спирты*.



фенолъ

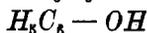


бензиловый спиртъ

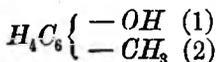


салициняъ

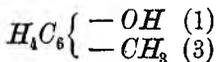
Одноатомные фенолы $C_nH_{2n-6}O$.



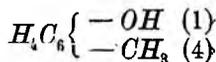
фенолъ, фениловый спиртъ, карболовая кислота
точ. кип. 181°



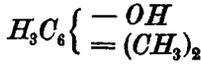
ортокрезолъ
т. кип. 185°



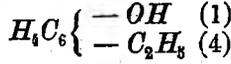
метакрезолъ
т. кип. 201°



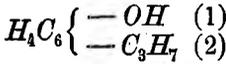
паракрезолъ
т. кип. 199°



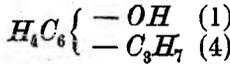
два диметилфенола
твр. ксиноль 126°
жид. < 207°



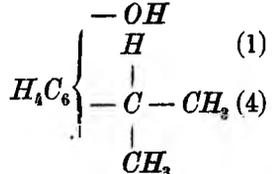
этилфеноль



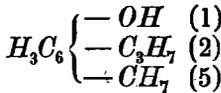
ортопропилфеноль
т. кип. 229°



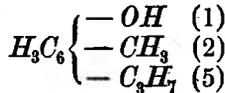
парапропилфеноль
т. кип. 232°



параизопротилфеноль,
кумофеноль.

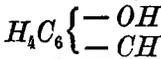
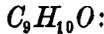


тимоль; т. кип. 230°



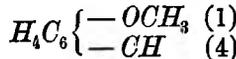
кумефеноль, карвакроль
т. кип. 232°

Одноатомные фенолы $C_nH_{2n-8}O$.

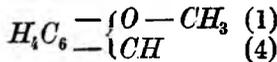


аноль, алифеноль

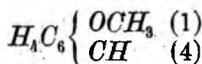
изомерно съ



паравиниланизоиль; т. к. 201



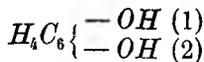
анетоль,
алилфенолметидовый эфирь,
параллианизоиль
т. пл. 21°, т. кип. 232°



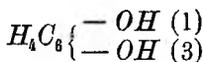
парабутиланизоилъ
т. пл. 18°, т. кип. 243°

Двуатомные фенолы $C_nH_{2n-6}O_2$.

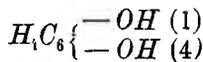
Диоксибензолы $C_6H_6O_2$.



паракатехинъ,
ортодиоксибензолъ,
оксифеновая кислота
т. кип. 145°

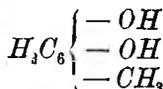


резорцинъ,
метадиоксибензолъ
т. кип. 271°



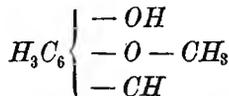
гидрохинонъ,
парадиоксибензолъ

Метилдиоксибензолы $C_7H_8O_2$:



орцинъ и изорцинъ
т. кип. 290° т. кип. 260°

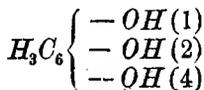
Двуатомные фенолы $C_nH_{2n-8}O_2$



эйгенолъ, гвоздичная к.; эйгеновая к.

Трехатомные фенолы $C_nH_{2n-6}O_3$.

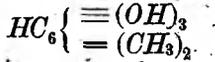
Триоксибензолы:



пирогаллолъ, пирогалловая к.

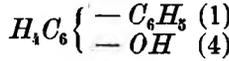


флороглюциринъ

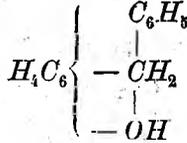


триоксидиметилбензолъ.

Одноатомные фенолы съ двумя бензольными ядрами.

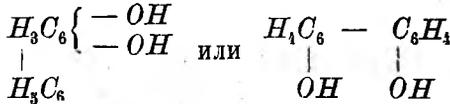


дифенилолъ, параоксидифениль

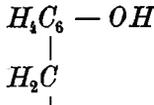


бензилфенолъ.

Двуатомные фенолы съ двумя бензольными ядрами.

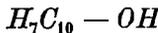


дифенолы, диоксидифенолы 4 известныхъ изомера
т. плав. 123°, 161°, 190°, 272°.

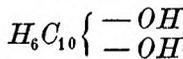


$H_3C_6 - OH$
диоксидифенилметанъ
т. пл. 158°

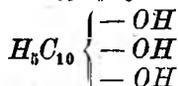
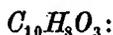
Фенолы нафталиновой группы.



α -нафтолъ и β -нафтолъ
т. п. 94° т. к. 122°
т. к. 279° т. п. 288°

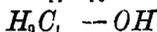
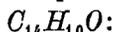


нафтогидрохиновты диоксинафталины
т. пл. 176° т. пл. 186°



триоксиафталинъ

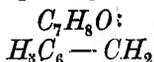
Феноль фенантреновой группы.



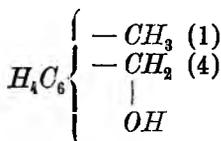
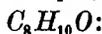
фенантроль, монооксифенантрень;

т. пл. 112°.

Одноатомные жирные спирты ароматического ряда $C_nH_{2n-6}O$.

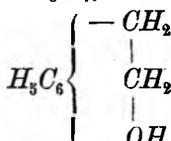


бензиловый спиртъ; т. в. 207°



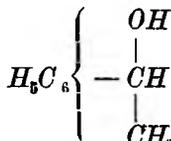
толуиловый спиртъ,
параметилбензиловый спиртъ

т. в. 217°



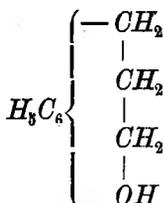
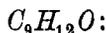
первичный фенил-
этиловый спиртъ

т. в. 212°

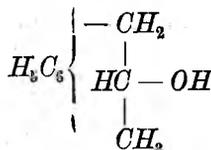


вторичный фенил-
этиловый спиртъ

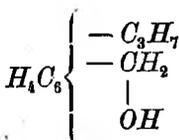
т. в. 202°



первичный фенилпропиловый
спиртъ; т. в. 235°

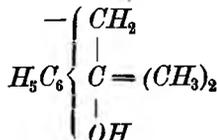


вторичный фенилпропиловый
спиртъ; т. в. 210°



куминовый спиртъ

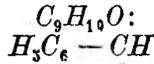
т. в. 243°



бензилдиметилкарбиноль,
фенилпсевдобутиловый спиртъ

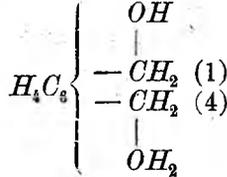
т. в. 225°.

Одноатомные жирные спирты ароматического ряда $C_nH_{2n-8}O$.



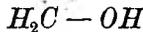
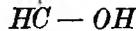
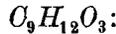
стириловый спирт, стиронь

Двуатомные жирные спирты ароматического ряда $C_nH_{2n-6}O_2$.



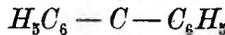
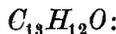
толуиленовый спирт.

Трехатомные жирные спирты ароматического ряда $C_nH_{2n-6}O_3$.



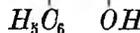
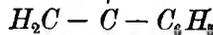
фенилглицеринь

Одноатомные жирные спирты ароматического ряда $C_nH_{2n-14}O$ съ двумя бензольными ядрами.

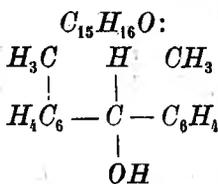


бензгидроль, дифенилкарбиноль

т. к. 2979

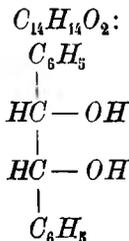


гидратъ толуиленя, фенил-бензилкарбиноль



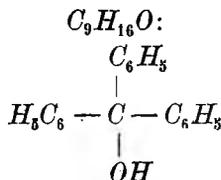
диметилбензгидроль, диметил-
фенилкарбиноль.

Двуатомные жирные спирты ароматического ряда $C_nH_{2n-14}O_2$
съ двумя бензольными ядрами.



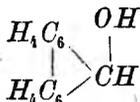
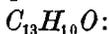
гидробензойя, дифенилэтиленгликоль.

Одноатомные жирные спирты $C_nH_{2n-22}O$ съ тремя бензольными
ядрами.



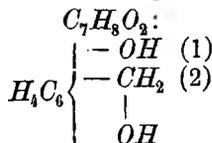
трифенилкарбиноль; т. к. выше 360°

Одноатомный жирный спиртъ $C_nH_{2n-16}O$ съ двумя бензольными
ядрами, связанными кольцеобразно.

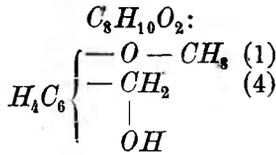


флуорениловый спиртъ

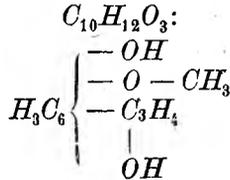
Фенолы-спирты.



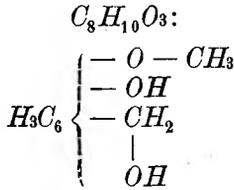
салигения, ортооксисбен-
зиловый спиртъ



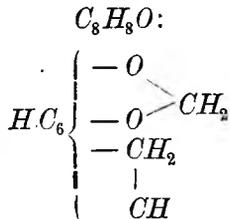
анисовый спирт, метилпара-
оксибензиловый спирт
т. к. 259°



кониферилловый спирт



ванилиновый спирт, метил-
протокатехиновый спирт

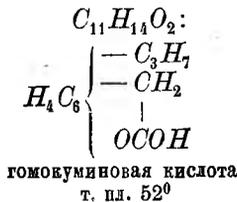
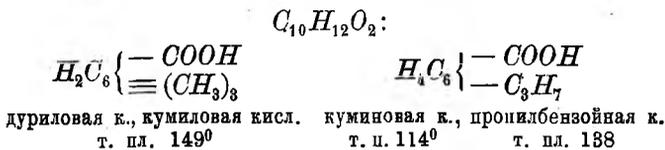
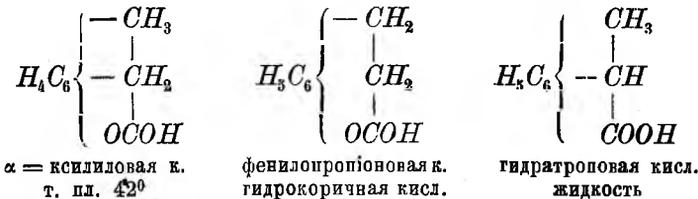
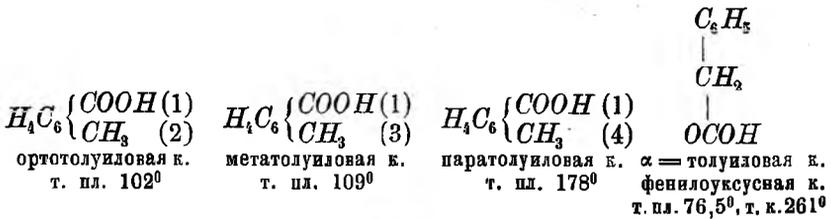
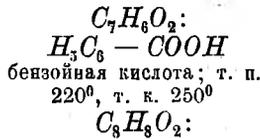


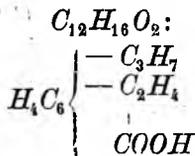
пиперониловый спирт, метилен-
протокатехиновый спирт.

28. Ароматическія кислоты.

Въ ароматическихъ кислотахъ карбоксильная группа $O=C-OH$ располагается около углерода бензольнаго ядра или боковой цѣпи. Основность и атомность опредѣляется такимъ же образомъ, какъ у кислотъ жирнаго ряда, первая по числу карбоксилловъ, вторая по числу наличныхъ гидроксилловъ, считая и гидроксиль, входящій въ карбоксиль.

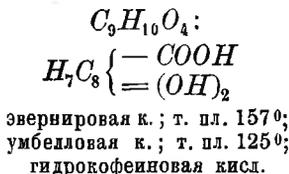
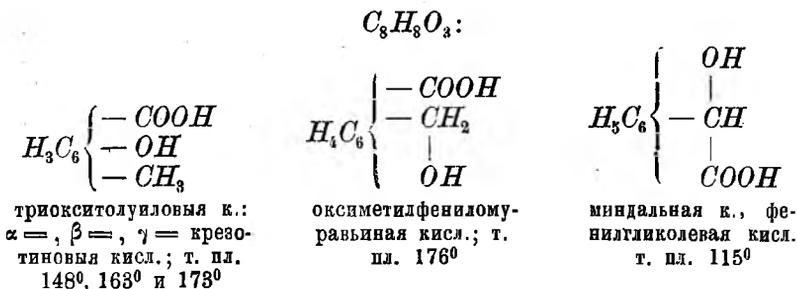
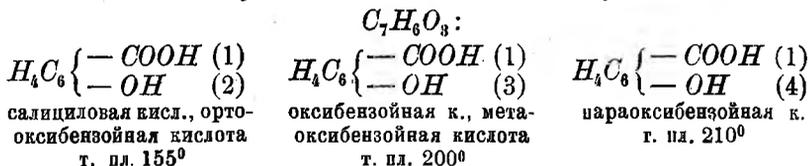
Одноосновные одноатомные кислоты $C_n C_{2n-8} O_2$.



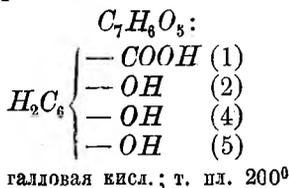


куменилпропионовая к., гидрокуменилакриловая к.
т. пл. 70°

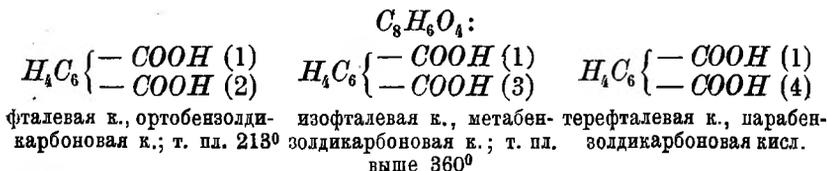
Одноосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$.

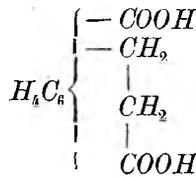
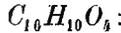
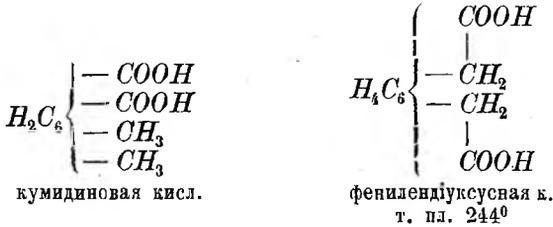
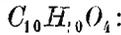
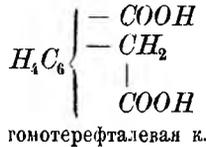
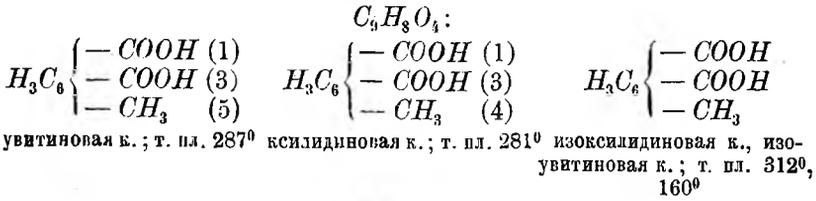


Одноосновные четырехатомные кислоты $C_nH_{2n-8}O_4$.



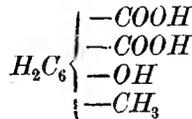
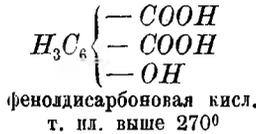
Двуосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-10}O_4$.





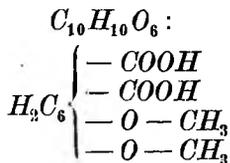
гидрокориичнокарбоновая к.

Двуосновные трехатомные кислоты $C_nH_{2n-10}O_3$.



оксимувитиновая кисл.

Двусосновныя четырехатомныя кислоты $C_nH_{2n-10}O_6$.

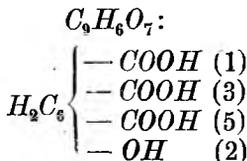


гемипиновая кисл.; т. пл. 181°

Трехосновныя трехатомныя кислоты $C_nH_{2n-12}O_6$.

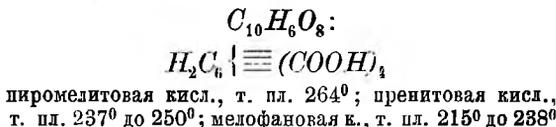


Трехосновныя четырехатомныя кислоты $C_nH_{2n-12}O_7$.

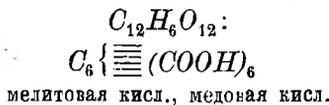


фенолтрикарбоновая к.

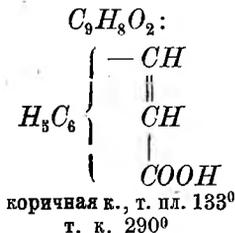
Четырехосновныя четырехатомныя кислоты $C_nH_{2n-14}O_8$.



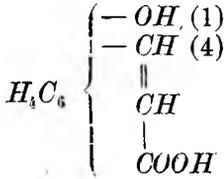
Шестиосновныя шестиатомныя кислоты $C_nH_{2n-18}O_{12}$.



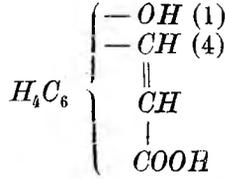
Одноосновныя одноатомныя кислоты $C_nH_{2n-10}O_2$.



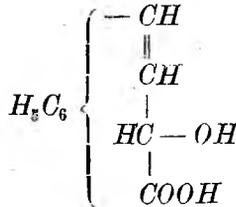
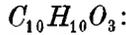
Одноосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-10}O_3$.



кумаровая к., ортооксикоричная к.; т. пл. 195°

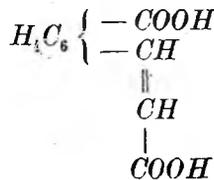


паракумаровая к., параоксикоричная к.; т. пл. 179°



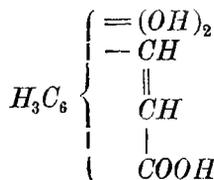
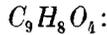
фенилоксикротоневая к.; т. пл. 115°

Двуосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-12}O_4$.

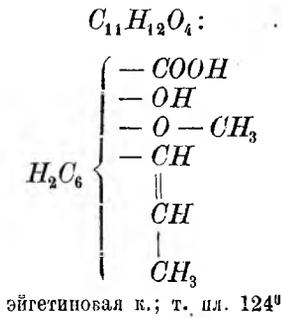
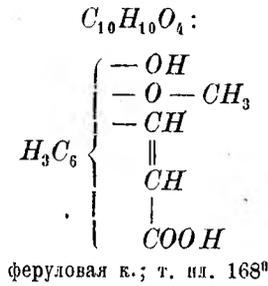


коричнокарбоневой кисл.

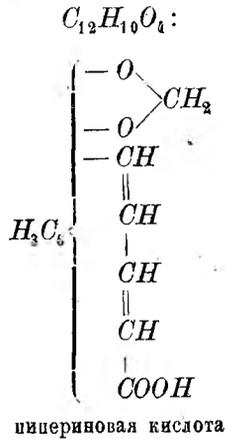
Одноосновные трехатомные кислоты $C_nH_{2n-10}O_4$.

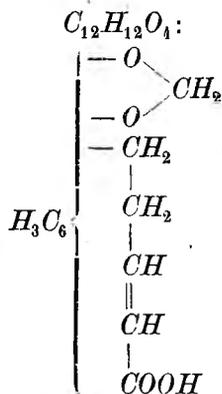


кофейновая к.



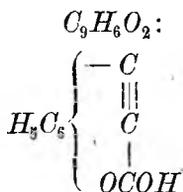
Къ одноосновнымъ трехатомнымъ кислотамъ относятся и слѣдующія двѣ, въ которыхъ оба водородныхъ атома двухъ гидроксильныхъ замѣщены двуатомнымъ метиленомъ $H_2C=$.





гидропипериновая кисл.
т. пл. 75°

Одноосновныя одноатомныя кислоты $C_nH_{2n-12}O_2$.

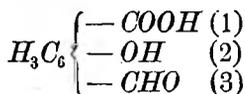


фенилпропиоловая кислота
т. пл. 136°

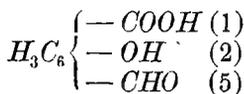
Въ алдегидокислотахъ находится также еще одноатомная группа

$H-C=O$, характеризующая алдегиды (см. стр. 94).

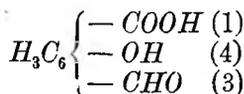
Алдегидокислоты.



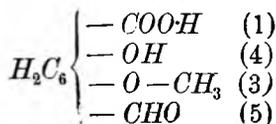
α -алдегидооксibenзойн. к.,
ортоалдегидосалицилов. к.;
т. пл. 179°



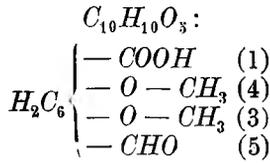
β -алдегидооксibenзойн.
к., параалдегидосалицилов.
к.; т. пл. 248°



γ -алдегидооксibenзойн. к.
т. пл. 243°

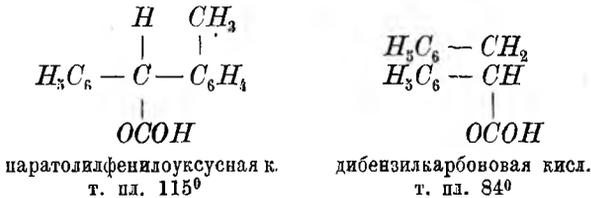
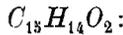
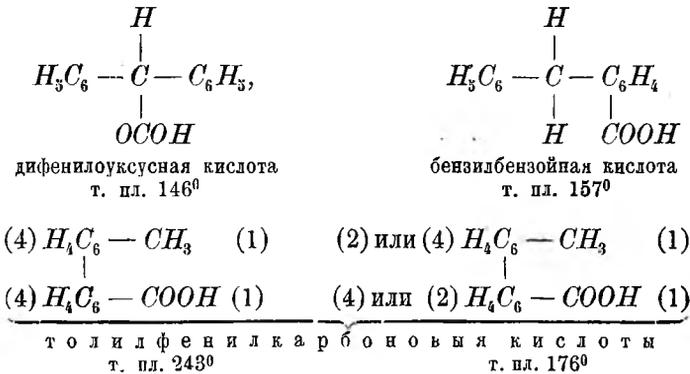
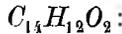
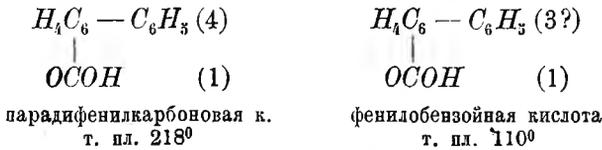
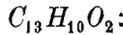


алдегидованилиновая к., алдегидометилпротокатеховая к.
т. пл. 221°

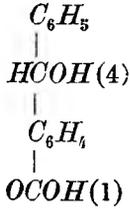


алдегидодиметилпротокатеховая кислота
т. пл. 140°

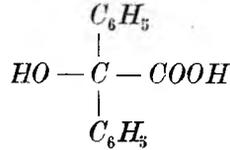
Одноосновные одноатомные кислоты $C_nH_{2n-16}O_2$ сь двумя бен-
зольными ядрами.



Одноосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-16}O_3$ сь двумя бен-
зольными ядрами.

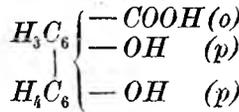
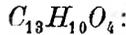


парабензгидрилбензойная к.
т. пл. 164°



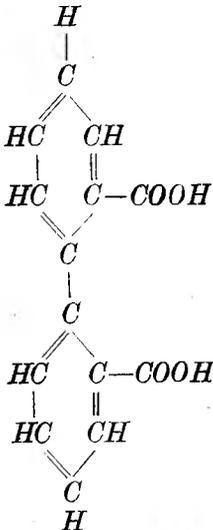
бензильная к., дифенилгликолевая к.
т. пл. 250°

Одноосновные трехатомные кислоты $C_nH_{2n-16}O_4$ съ двумя бензольными ядрами.

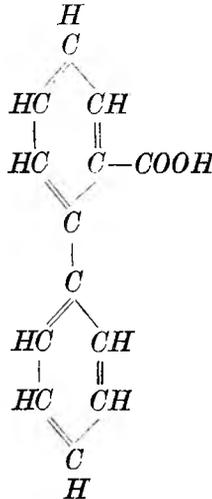


диоксифенилбензойная к., динараоксиортокарбоксилидифенил
т. пл. 270°

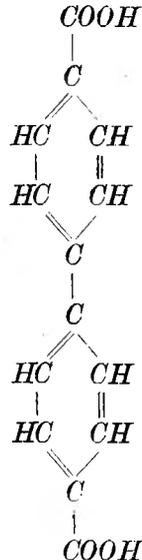
Двуосновные двуатомные кислоты $C_nH_{2n-18}O_4$ съ двумя бензольными ядрами.



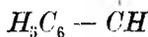
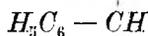
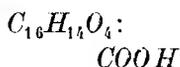
дифеновая к., дюр-
тодифенилкарбон.
к.; т. пл. 226°



изодифеновая кисл.,
ортометадифенилди-
карбоновая кисл.



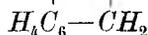
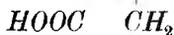
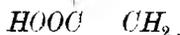
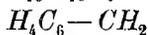
дифенилдикарбон.
кисл., диварадифе-
нилкарбоновая кисл.



дибензилдикарбоновая к.,

дифенилоянтарная кисл.

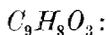
т. пл. 222°



этиленбензилкарбоновая к.

т. пл. 197°

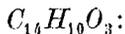
Кетоно-кислоты (см. стр. 127) съ однимъ бензольнымъ ядромъ.



ацетофеноортокарбоновая

кислота; т. пл. 114°

Кетоно-кислоты съ двумя бензольными ядрами.



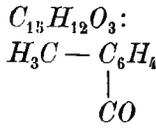
парабензолбензойная к.

т. пл. 194°

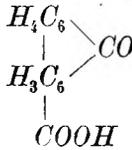
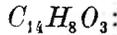
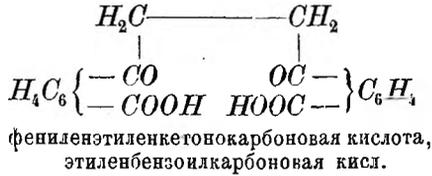


ортобензилбензойная к.

т. пл. 127°

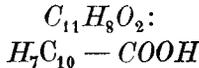


HOOC — C₆H₄
 толуилбензойная кислота
 т. пл. 222°



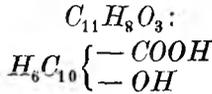
дифениленкетонакарбоновая кислота
 т. пл. 191°

Одноосновные одноатомные кислоты нафталиновой группы.



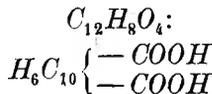
нафтойная кисл., менафтоксиловая кисл.
 т. пл., 160°;
 и изонафтойная к., β = нафтойная кисл.
 т. пл. 182°, т. кип. выше 300°

Одноосновные двуатомные кислоты нафталиновой группы.



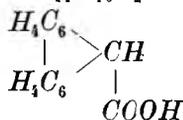
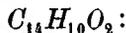
оксинафтойная кисл., шесть изомеров
 известных до сих поръ.

Двуосновные двуатомные кислоты нафталиновой группы.



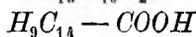
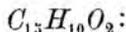
α = и β = нафталиндикарбоповая кисл.
 г. пл. первой 200° до 210°
 и нафталовая кисл.

Одноосновныя одноатомныя кислоты флуореновой группы.



флуоренкарбоновая к., дифениленоуксусная к.; т. пл. 221°

Одноосновныя одноатомныя кислоты фенантреновой группы.

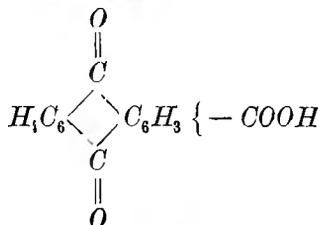
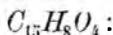


фенантренкарбоновая к.
т. пл. 260°

Одноосновныя одноатомныя кислоты антраценовой группы.



антраценкарбоновая к.
т. пл. 206;
и изоантраценкарбоновая к.
т. пл. выше 220°

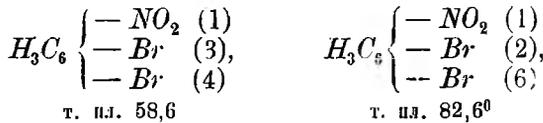
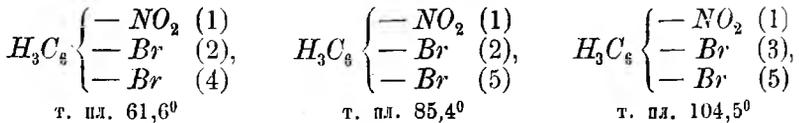
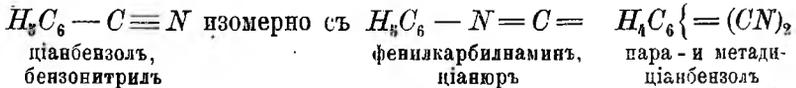
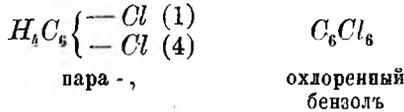
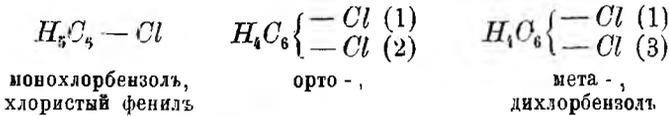


антрахинонкарбоновая к.
т. пл. 282°

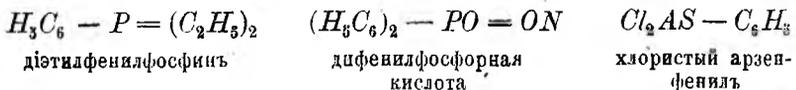
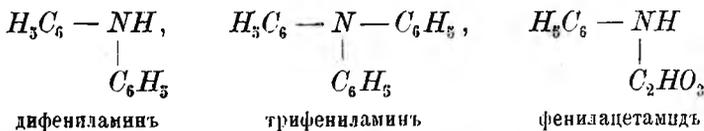
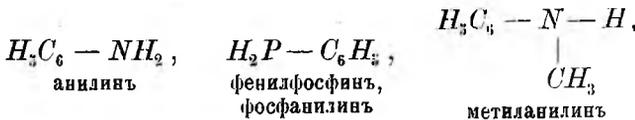
29. Прочія ароматическія соединенія.

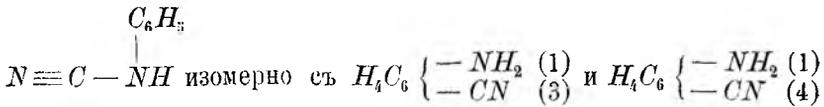
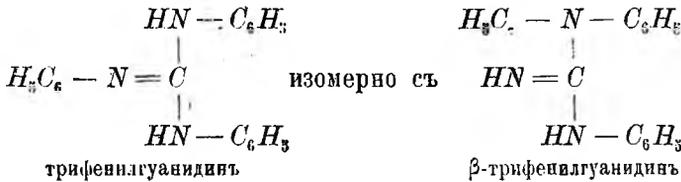
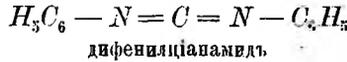
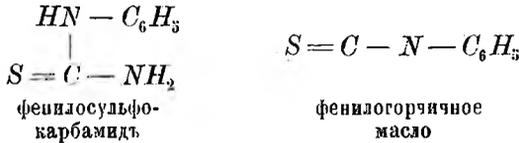
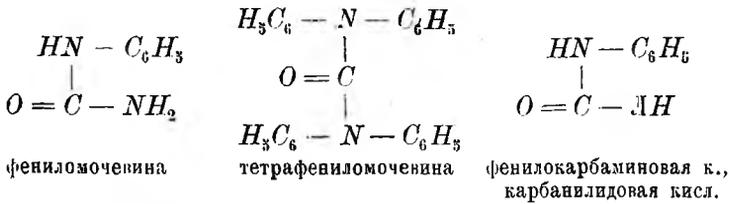
Подобнымъ же образомъ какъ въ жирномъ рядѣ, имѣемъ и въ ароматическомъ рядѣ соли, эфиры, ангидриды, хлорюры, сульфосоединенія, ціанюры, іодюры, нитросоединенія, ампы, амиды, нитролы, горчичныя масла, сульфокислоты, сульфиновокислоты, тиокислоты и т. д. Само собой разумѣется, что находятся соединенія ароматическихъ радикаловъ съ радикалами жирнаго ряда.

Кромѣ того существуютъ еще нѣкоторые особенные классы соединений, какъ напр. хиноны. Ниже приведены нѣкоторыя изъ простѣйшихъ замѣщений различныхъ соединений этихъ рядовъ. О такъ называемыхъ продуктахъ присоединеній рѣчь будетъ въ особой главѣ.

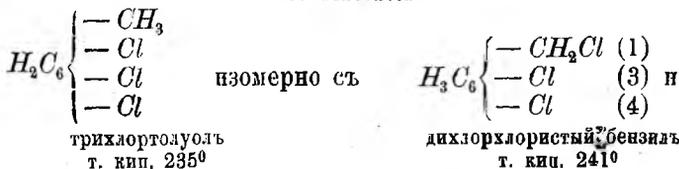
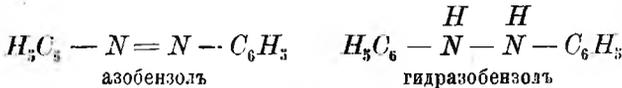
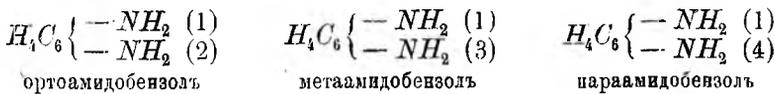


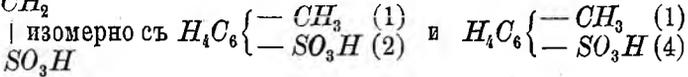
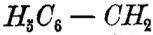
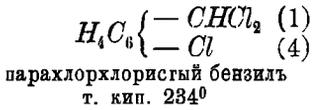
пять изомерныхъ нитродибромбензоловъ.



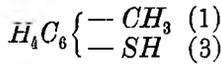
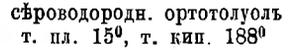
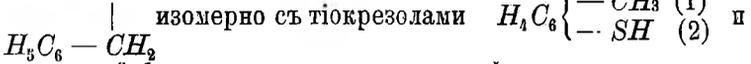


фенилцианамидъ, циананилидъ	метацананилинь, метаамидобензонитрилъ	парацананилинь, параамидобензонитрилъ
--------------------------------	--	--

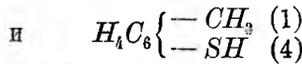




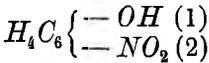
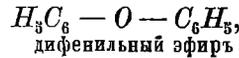
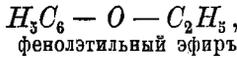
сульфобензиловая кисл. сульфоортогаллоловая к. сульфопаратгаллоловая к.



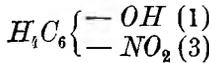
сѣроводородный мета-галлоль



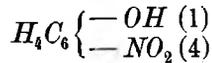
сѣроводородн. паратгаллоль
т. пл. 48⁰, т. кип. 188.



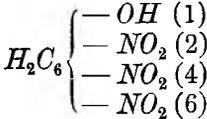
ортонаитрофеноль



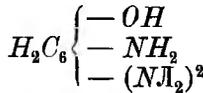
метанаитрофеноль



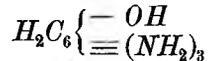
параинаитрофеноль



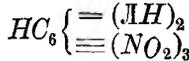
тринаитрофеноль,
пикриновая кисл.



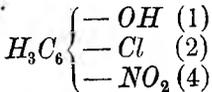
динитроамидофеноль,
пикраминная кисл.



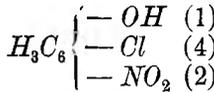
триамидофеноль



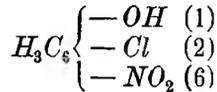
тринитрорезорцинъ, окси-
криновая к., стифининов. к.



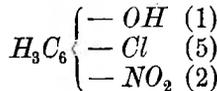
α-нитрохлорфеноль
т. пл. 110⁰



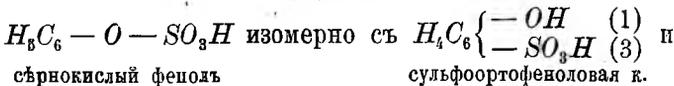
β-нитрохлорфеноль
т. пл. 86⁰

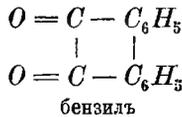
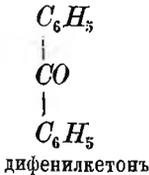
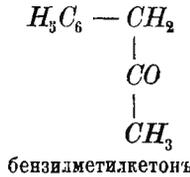
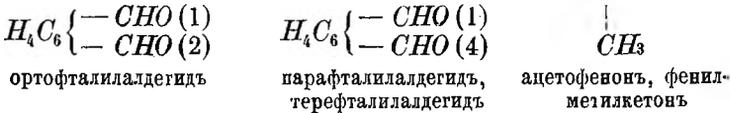
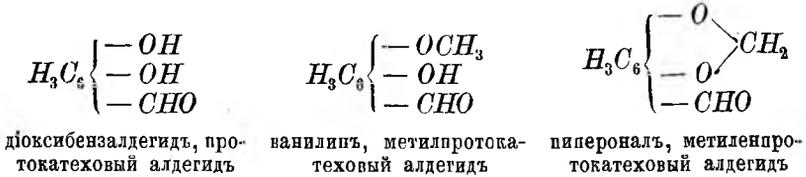
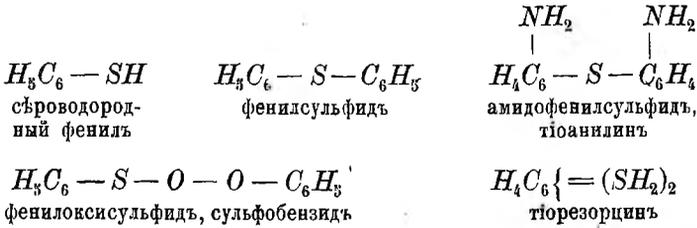
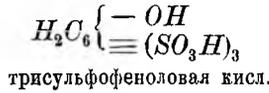
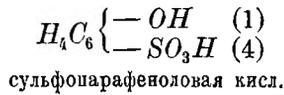
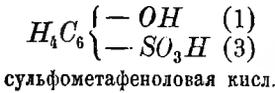


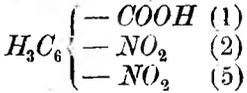
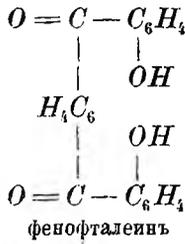
γ-нитрохлорфеноль
т. пл. 70⁰



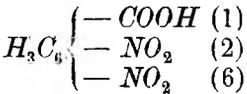
δ-нитрохлорфеноль
т. пл. 39⁰



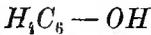
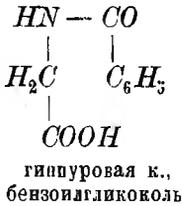




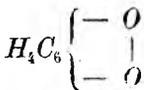
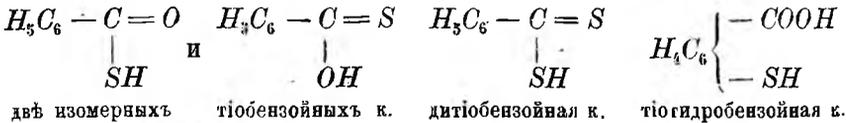
α-динитробензойная к.
т. пл. 177°



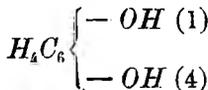
γ-динитробензойная к.
т. пл. 202°



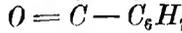
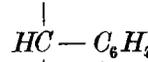
тирозинъ, параокси-
фениламидопротоно-
вая к., амидогидро-
паракумаровая к.



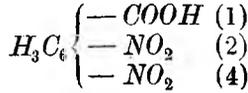
хинонь



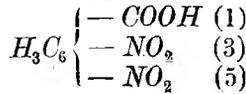
гидрохинонь, пара-
диоксибензолъ



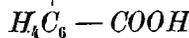
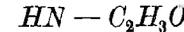
фенофталинь



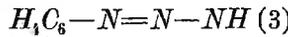
β-динитробензойная к.
т. пл. 179°



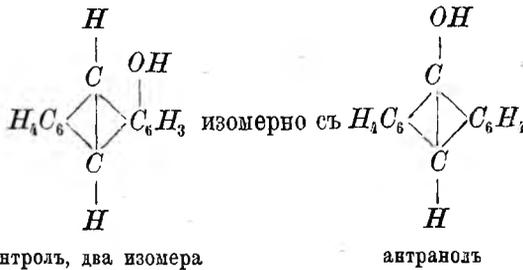
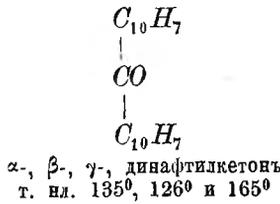
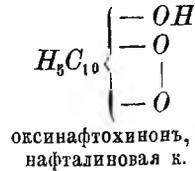
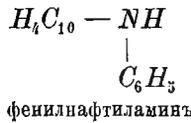
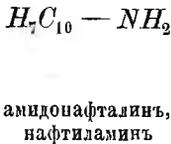
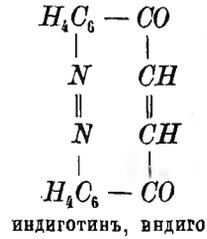
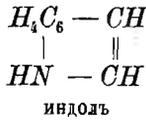
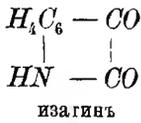
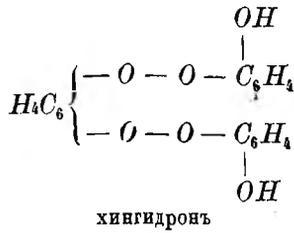
δ-динитробензойная к.
т. пл. 204°

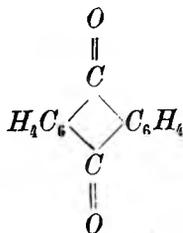


ацетилметамидо-
бензойная к.

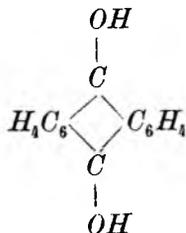


диазобензойамидобензойная кисл.



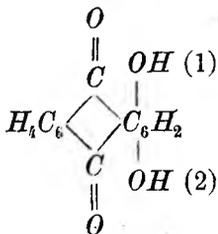


антрахинонъ, оксантаценъ

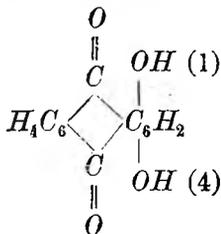


антрагидрохинонъ

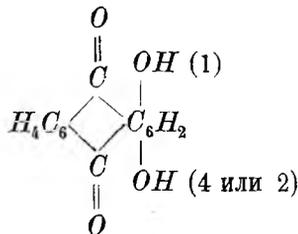
Слѣдующіе 3 изомерныхъ діоксиантрахиноновъ:



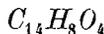
ализаринъ
т. пл. 276°



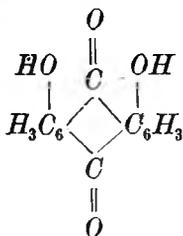
хинизоринъ
т. пл. 194°



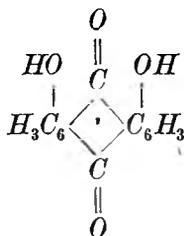
пурпуроксантинъ, ксантопур-
пуринъ; т. пл. 262°



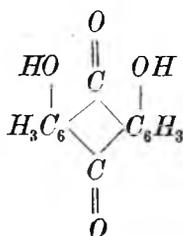
франгулиновая кислота
т. пл. 252°



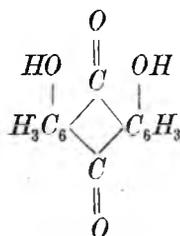
антрафлавонъ



антрафлавиновая к.
т. пл. выше 330°

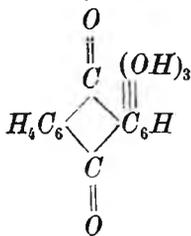


изантрафлавиновая
к.; т. пл. выше 330°

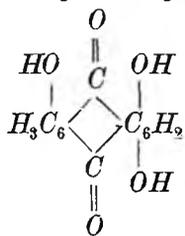


хрисазинъ
т. пл. 191°

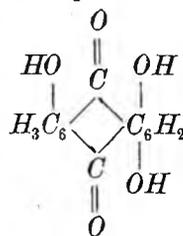
Слѣдующіе 4 изомерныхъ тріоксиантрахинона:



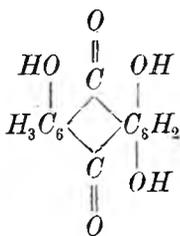
пурпуринъ



антрапурпуринъ
т. пл. выше 330°



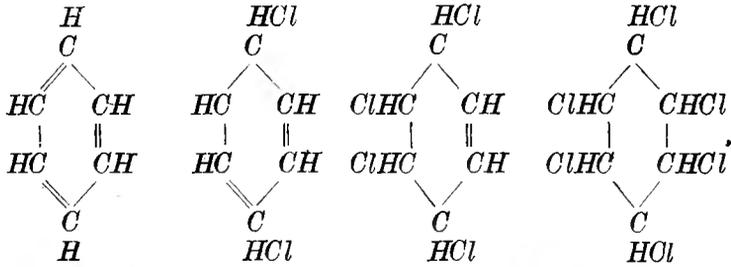
флавопурпуринъ
т. пл. выше 330°



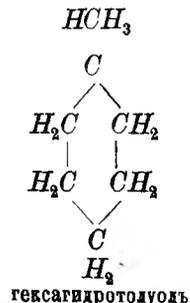
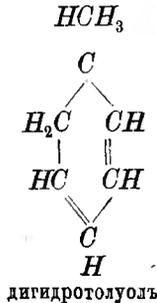
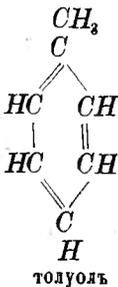
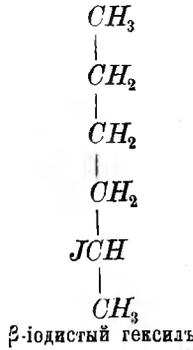
оксихрисазинъ

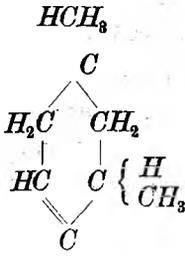
30. Продукты присоединения въ ароматическихъ соединенiяхъ.

Нѣкоторыя производныя бензола могутъ присоединить къ себѣ два, четыре или шесть одноатомныхъ атомовъ или радикаловъ. Это отношенiе объясняютъ тѣмъ предположенiемъ, что въ бензольномъ ядрѣ двойныя связи между попеременными двумя углеродными атомами переходятъ въ простыя:

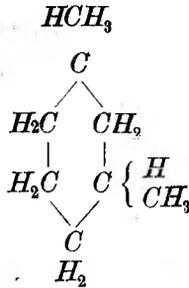


$H_6C_6 \left\{ \begin{matrix} Cl_3 \\ (OH)_3 \end{matrix} \right.$ хлорноватисто-кислый бензолъ и $H_6C_6 \left\{ \begin{matrix} (OH)_6 \\ \end{matrix} \right.$ фенозъ дають съ HJ такъ называемый:

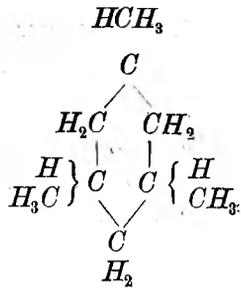
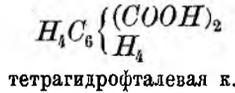




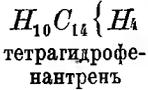
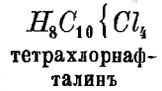
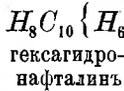
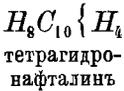
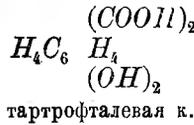
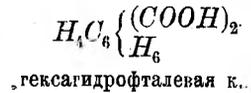
тетрагидроизоксилоть



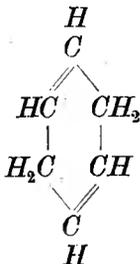
гексагидроизоксилоть



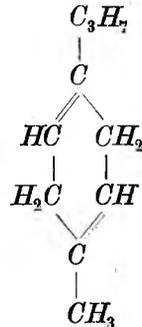
гексагидромезитиленъ



Какъ продукты присоединенія къ бензолу разсматриваютъ также терпены, камфору и подобныя соединенія. Терпены очевидно изомерны съ производными гипотетическаго углеводорода C_6H_8 , гдѣ въ бензольномъ ядрѣ находятся только двѣ двойныя связи:

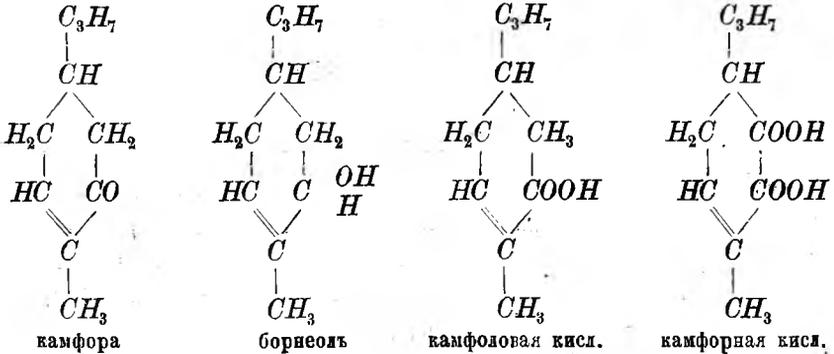


углеводородъ C_6H_8

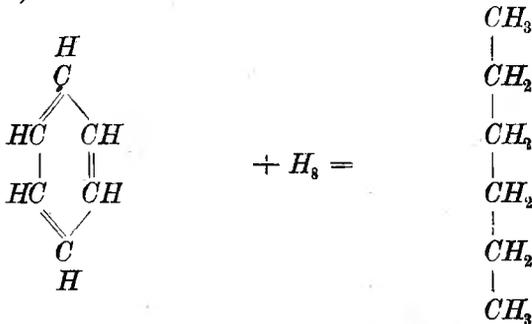


терпентинное масло

Для камфоры и подобных соединений думают до сих поръ на основаніи существующихъ отношеній въ цимолу (см. стр. 157) и въ цимофенолу (см. стр. 170) установить такія структурныя формулы, которыя указываютъ только на одну двойную связь въ бензольномъ ядрѣ; послѣднее можетъ, разрывая кольцеобразную связь, принять цѣпеобразную форму жирнаго ряда:



Сильнымъ и повтореннымъ дѣйствіемъ іодоводорода на бензолъ можно получить углеводородъ C_6H_{14} , подобно тому какъ изъ хлорноватистокислаго бензола и фенола можно получить іодистый гексилъ (см. стр. 277).



Отсюда можно было бы вывести распаденіе бензольнаго кольца въ углеродную цѣпь и въ другихъ случаяхъ, если бы съ другой стороны не существовало наблюдений, противорѣчащихъ подобному раскрытію бензольнаго кольца.



III. Химическія явленія.

31. Содержаніе энергіи въ химическихъ соединеніяхъ.

Химическія явленія, какъ разложеніе и двойное разложеніе химическихъ соединеній, опредѣляются содержаніемъ энергіи. Являющаяся при этомъ энергія представляется, какъ уже было указано на стр. 9, въ двухъ различныхъ формахъ, а именно, какъ энергія движенія и энергія покоя. Энергія движенія представляется какъ живая сила движенія молекулъ и атомовъ, составляющихъ молекулу. Но живая сила молекулярнаго движенія у газовъ по уравненію IX на стр. 13 пропорціональна абсолютной температурѣ, считаемой отъ -275° . А такъ какъ затѣмъ для одного и того же газа живая сила молекулярнаго движенія находится въ постоянномъ равномъ отношеніи къ живой силѣ движенія атомовъ внутри молекулы при всѣхъ температурахъ, то и живая сила внутри молекулярнаго движенія какого-нибудь газа также пропорціональна абсолютной температурѣ. Вслѣдствіе этого и сумма живыхъ силъ какого-нибудь газа, т. е. энергія движенія молекулы и движенія атомовъ внутри молекулы пропорціональна абсолютной температурѣ. Если мы энергію движенія какого-нибудь газа при температурѣ t , или при абсолютной температурѣ $T_1 = 275 + t_1$, обозначимъ черезъ BEt_1 , а при температурѣ t_2 или при абсолютной температурѣ $T_2 = 275 + t_2$ черезъ BEt_2 , то получимъ, что

$$\frac{BEt_1}{BEt_2} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Такъ какъ при прикосновеніи газовъ съ жидкостями или твердыми тѣлами одинаковыхъ температуръ не замѣчается никакого измѣненія въ температурѣ, то отсюда предполагаютъ, что здѣсь

не происходит никакого химического дѣйствія. А потому должно принять (ср. стр. 12), что при одинаковыхъ температурахъ живыя силы молекулярнаго движенія въ жидкихъ и твердыхъ тѣлахъ равны таковымъ же въ газахъ, независимо отъ неизвѣстной еще до сихъ поръ величины молекулы тѣла въ жидкомъ и твердомъ состояніи

Сообразно этому можно это уравненіе распространить и на жидкости и твердыя тѣла и можно вообще заключить, что, пока дѣло идетъ только объ измѣненіяхъ температуры, а не о прочихъ связанныхъ съ ними измѣненіяхъ, энергія движенія одного и того же тѣла пропорціональна абсолютной температурѣ.

Для преслѣдуемыхъ здѣсь цѣлей должно обратить вниманіе на то, что теплоемкость настоящихъ газовъ не только даетъ средство для опредѣленія величины живой силы молекулярнаго движенія, но также даетъ возможность съ нѣкоторою вѣроятностью заключать и объ отношеніи живой силы движенія молекулъ къ живой силѣ движенія атомовъ внутри молекулы.

Достаточно знать, что живая сила энергіи движенія возрастаетъ съ увеличеніемъ температуры также для молекулы, какъ и для атомовъ относительно ихъ движенія внутри молекулы.

Энергія покоя основывается на расположеніи элементарныхъ атомовъ въ различныхъ химическихъ соединеніяхъ. Она разсматривается до сихъ поръ какъ разность, а именно какъ такое количество энергіи, которое показываетъ, насколько извѣстное число опредѣленныхъ химическихъ атомовъ при ихъ расположеніи въ извѣстной системѣ химическихъ соединеній больше или меньше числа при ихъ расположеніи въ другой системѣ.

Такъ напр. при двойномъ разложеніи $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ освобождаются 44002 единицы тепла. Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ передъ собой одинаковое число, а именно двѣ газообразныя молекулы, которыя при томъ двуатомны, т. е. состоятъ изъ двухъ атомовъ. Это даетъ намъ право принять, что при предполагаемой одинаковой температурѣ энергія движенія данныхъ тѣлъ до разложенія согласуется съ энергіей движенія продуктовъ разложенія. А потому 44000 единицъ тепла есть исключительно мѣра для того количества энергіи, на которое два атома водорода и два атома хлора при своемъ расположеніи въ молекулѣ водорода и въ молекулѣ хлора, какъ $H_2 + Cl_2$ содержатъ больше, чѣмъ при сво-

емъ расположеніи въ двухъ молекулахъ хлористаго водорода, какъ $HCl + HCl$. Этотъ излишекъ энергіи, который представляется какъ энергія покоя въ пространственномъ взаимномъ расположеніи и въ химическомъ раздѣленіи водорода и хлора, переходитъ при двойномъ разложеніи въ энергію движенія.

Послѣдняя обнаруживается въ большей температурѣ полученнаго хлористаго водорода, который, при охлажденіи до первоначальной температуры водорода и хлора до реакціи, отдаетъ 44000 единицы тепла. Если бы наоборотъ хлористый водородъ разложить на водородъ и хлоръ посредствомъ электрическаго тока, то было бы необходимо для случая $2HCl = H + Cl_2$ присоединенія энергіи, соотвѣтствующей 44000 единицъ тепла, такъ какъ содержаніе энергіи въ $H_2 + Cl_2$ на 44000 единицъ тепла больше, чѣмъ содержаніе энергіи въ $HCl + HCl$.

Для того чтобы дать ясное понятіе о зависимости между содержаніемъ энергіи и химическими явленіями, нужно сперва рассмотретьъ ближе, какъ простѣйшій случай, разлагающее дѣйствіе тепла на газообразныя соединенія. Затѣмъ легко будетъ понять разложеніе посредствомъ тепла твердыхъ тѣлъ и жидкостей, куда относить также и кипѣніе. Сообщеніе большаго числа наблюденій надъ теплотой разложенія будетъ служить основаніемъ для пониманія зависимости хода химическихъ реакцій отъ отношенія между содержаніемъ энергіи въ данныхъ соединеніяхъ до разложенія и между содержаніемъ энергіи въ продуктахъ разложенія.

32. Разложеніе газообразныхъ соединеній.

По даннымъ на стр. 9 до 13 выводимъ температура газа обозначаетъ среднюю живую силу молекулъ $\frac{mc^2}{2}$, соотвѣтствующую подвижнымъ состояніямъ ихъ. Въ дѣйствительности же отдѣльныя молекулы показываютъ въ продолженіе своихъ частыхъ толчковъ при различныхъ обстоятельствахъ различныя колебанія въ своихъ скоростяхъ. Но при одинаковой температурѣ средняя живая сила должна быть постоянно равна

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{\frac{mc_1^2}{2} + \frac{mc_2^2}{2} + \frac{mc_3^2}{2} + \dots}{n}$$

Вслѣдствіе этого и средняя температура, получаемая изъ наблюдений, есть среднее число изъ отдѣльныхъ различныхъ молекулярныхъ температуръ.

Впродолженіе толчковъ молекулъ живыя силы атомовъ различныхъ молекулъ также между собой различны, т. е. атомныя температуры также различны, если этимъ обозначаютъ температуру, соответствующую живымъ силамъ движеній отдѣльныхъ составныхъ частей молекулы внутри сферы послѣдней.

При постоянномъ отношеніи среднихъ живыхъ силъ молекулярнаго движенія къ среднимъ живымъ силамъ атомнаго движенія (см. стр. 231) температура выражаетъ среднюю живую силу, соответствующую не только подвижному состоянію молекулъ, но также и среднему подвижному состоянію атомовъ. А потому наблюдаемая средняя температура есть мѣра съ одной стороны для среднего числа изъ молекулярныхъ температуръ, съ другой стороны для средняго изъ атомныхъ температуръ.

Что же касается до этихъ колебаній температуръ какъ для молекулъ относительно ихъ продолжающагося впередъ движенія, такъ и для атомовъ относительно ихъ движенія внутри молекулы, то существуютъ два простыхъ предположенія: первое, что при каждой средней температурѣ для одинаковаго числа молекулъ существуютъ одинаковыя уклоненія съ одной стороны вверхъ, съ другой — внизъ; второе, что большому числу молекулъ принадлежатъ меньшія уклоненія.

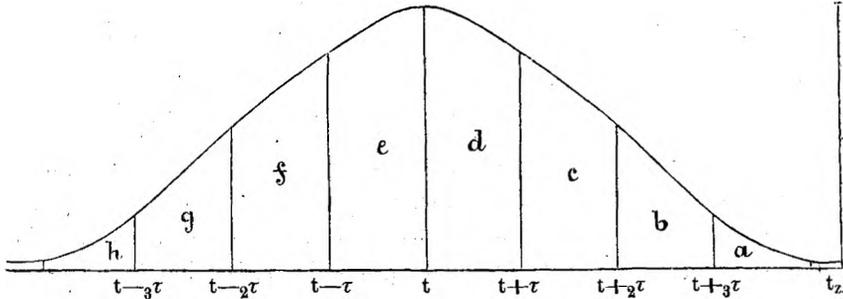
При нагрѣваніи газообразнаго соединенія живая сила движеній составныхъ частей внутри молекулы также возрастаетъ пропорціонально абсолютной температурѣ. Если первая дѣлается настолько велика, что взаимное притяженіе между атомами или атомными группами преодолевается, то происходитъ разложеніе молекулы. *Температура разложенія*, слѣдовательно, есть та температура, при которой господствующее впродолженіе атомнаго движенія стремленіе къ распаденію и сопротивленіе, оказываемое взаимнымъ притяженіемъ атомовъ разложенію, находятся въ равновѣсіи. Какъ

только эта температура перейдена, распадается молекула на такія составныя части, которыя при измѣненныхъ отношеніяхъ могутъ существовать какъ молекулы. Это распаденіе начинается уже тогда, когда при средней температурѣ газа, лежащей ниже температуры разложенія, отдѣльныя молекулы превосходятъ даже своей атомной температурой температуру разложенія. При равномѣрномъ увеличеніи температуры, возрастаетъ и число молекулъ, переступающихъ своей атомной температурой температуру разложенія, приближая среднюю температуру къ температурѣ разложенія. Когда температура разложенія дѣлается равной средней, тогда половина бывшей молекулы распадается, потому что такое же количество молекулъ уклоняется своей атомной температурой вверхъ, какое и внизъ. Если при дальнѣйшемъ нагрѣваніи средняя температура будетъ постоянно удаляться отъ температуры разложенія, то для равныхъ возрастаній температуры, возрастанія разложенія будутъ все меньше, и наконецъ сдѣлаются равными нулю, когда при новой средней температурѣ уже ни у одной молекулы атомная температура не будетъ ниже температуры разложенія. Такимъ образомъ ходъ разложенія какого-нибудь газа на газообразные продукты характеризуется тѣмъ, что при равныхъ возрастаніяхъ температуры возрастаніе разложенія идетъ быстрѣе до тѣхъ поръ, пока температура не достигнетъ высоты температуры разложенія, т. е. пока половина не разложится; затѣмъ подобнымъ же образомъ разложеніе начинаетъ идти медленнѣе возрастанія температуры до совершеннаго разложенія.

Справедливость этого закона легко уясняется посредствомъ графическаго представленія (см. стр. 235); откладываютъ температуры $t - 3\tau$, $t - 2\tau$, $t - \tau$, t , $t + \tau$, $t + 2\tau$, $t + 3\tau$ какъ абсциссы, а ординатами, убывающими по обѣимъ сторонамъ средней температуры, служатъ относительныя количества молекулъ, обладающихъ извѣстной атомной температурой; конечныя точки ординатъ соединяютъ вмѣстѣ. Тогда часть поверхности, заключенная между кривой и принадлежащей сюда частью абсциссы, изображаетъ число данныхъ молекулъ. Если подвинуть всю систему къ перпендикуляру, составленному изъ точки температуры разложенія t_z , а затѣмъ двигать ее на равныя части абсциссы для обозначенія равныхъ возрастаній температуры, то, изъ сравненія подвигающихся каждый

разъ по ту сторону перпендикуляра частей поверхности a, b, c, d, e, f, g, h , получимъ вышесказанный законъ.

Такое разложеніе, возрастающее съ температурой, называютъ также диссоціаціей, а такіа соединенія, которыя обладаютъ этимъ свойствомъ, называютъ тѣлами, способными къ диссоціаціи.



Подтвержденіемъ этого закона диссоціаціи для газообразныхъ соединеній, остающихся въ соприкосновеніи со своими газообразными продуктами разложенія служить, опредѣленіе плотностей способныхъ къ диссоціаціи газовъ при температурахъ, начиная отъ начала разложенія до конца. Пусть будетъ для неразложеннаго газа молекулярнаго вѣса M плотность $d = \frac{M}{28,943}$ (см. стр. 16,

ур. XV). Если при разложеніи каждая молекула, допустимъ, разлагается на a молекулъ, то плотность послѣ совершеннаго раз-

ложенія $d = \frac{M}{28,943 \cdot a}$. Начиная отъ первой максимальной гра-

ницы до послѣдней минимальной, плотность постепенно убываетъ въ предѣлахъ температуры диссоціаціи. Изъ каждой наблюдаемой плотности, принадлежащей опредѣленной температурѣ, можно вычислить дробную часть разложеннаго соединенія, т. е. *градуса диссоціаціи*, такимъ образомъ: положимъ, что изъ 100 бывшихъ первоначально молекулъ разложились p молекулъ; тогда онѣ образуютъ ap разложенныхъ молекулъ, которыя смѣшаны съ $100 - p$ еще не разложенными молекулами; вся сумма молекулъ, слѣдовательно, будетъ равняться $100 - p + ap = 100 + (a - 1) p$.

А такъ какъ по закону Авогардо (см. стр. 13 и 14) плотности обратно пропорціональны числу молекулъ, то

$$\frac{100 + (a - 1) p}{100} = \frac{d}{D},$$

откуда

$$p = \frac{100 (d - D)}{(a - 1) D} \dots \dots \dots \text{XX.}$$

Въ случаѣ, если $a = 2$, формула эта принимаетъ слѣдующій видъ:

$$p = \frac{100 (d - D)}{D} \dots \dots \dots \text{XXI.}$$

По этой формулѣ вычислены въ обоихъ слѣдующихъ примѣрахъ проценты p разложенія на основаніи наблюденныхъ плотностей D при различныхъ температурахъ. Бромоводородный амиленъ $C_6H_{11}Br$ или, лучше сказать, бромистое соединеніе третичнаго амиловаго спирта, представляющаго собой диметилэтилкарбиноль, кипитъ при 113° и показываетъ при 40° , 50° , 60° выше точки кипѣнія нормальную плотность пара $d = \frac{151}{28,943} = 5,22$. При высшихъ температурахъ плотность пара становится меньше, пока не доходить до половины нормальной $\frac{5,22}{2} = 2,61$. При охлажденіи составныя части снова соединяются, но при этомъ нѣкоторая часть бромистаго водорода остается несоединенной, какъ признакъ разложенія. Если ввести вмѣстѣ амиленъ и бромистый водородъ въ надлежащій аппаратъ при температурѣ между 120 и 130° , при которой бромоводородный амиленъ показываетъ еще нормальную плотность, то происходитъ значительно повышеніе температуры въ этомъ количествѣ газа до 215 или 225° , при которой плотность пара бромоводороднаго амилена указываетъ уже на нѣкоторую разложенную часть. Это обстоятельство указываетъ на то, что между послѣдними температурами возможно менѣе совершенное соединеніе смѣшанныхъ газовъ, судя по количеству освобождаемой теплоты, чѣмъ между первыми болѣе низкими температурами. Такимъ образомъ бромоводородный амиленъ несомнѣнно распадается каждый разъ при возрастаніи температуры на амиленъ и бромистый водородъ; слѣдовательно, одна молекула на $a = 2$ молекулъ. Ниже слѣдуютъ наблюдаемыя величины вмѣстѣ съ выведенными изъ нихъ числами:

Диссоціація бромоводороднаго амилена.

Температура (поправленгая) <i>t</i>	Наблюденная плотность пара бромоводороднаго амилена <i>D</i>	Проценты разло- женія <i>p</i>
152°	5,37	
155,8	5,18	
160,5	5,32	
165	5,14	1,6
171,2	5,16	
173,1	5,18	
183,3	5,15	1,4
185,5	5,12	2
193,2	4,84	7,9
195,5	4,66	12
205,2	4,39	18,9
215	4,12	26,7
225	4,69	4,18
	3,68	
236,5	3,83	36,3
248	3,30	58,2
262,5	3,09	68,9
272	3,11	
295	3,19	
305,3	3,19	
314	2,98	75,1
319,2	2,88	81,2
360	2,61	100

Отсюда получаемъ температуру разложенія, т. е. температуру, при которой половина разлагается, почти въ 244°.

Вышеприведенныя опредѣленія плотности бромодороднаго амилена выведены конечно не безъ маловажныхъ ошибокъ, въ объясненіе которыхъ мы теперь не вдаемся (ср. стр. 239). Они поэтому даютъ только en masse вѣрную картину хода диссоціаціи. Даже температура начала диссоціаціи и конца также прочно не установлена, принимая во вниманіе то, что наблюденія надъ вѣроятными предѣлами диссоціаціи недостаточно многочисленны. Въ данномъ случаѣ разложеніе начинается почти при 170° и кончается почти при 340°; слѣдовательно, предѣлъ диссоціаціи для бромоводороднаго амилена равняется почти 340 — 170 = 140°. Гораздо болѣе точныя опредѣленія плотностей могли быть выведены для пара, полученнаго изъ азотноватаго ангидрида при различныхъ температурахъ. Изъ нижеслѣдующаго сопоставленія можно видѣть, что ходъ диссоціаціи здѣсь несомнѣнно согласуется съ вышесказаннымъ закономъ. Изъ данныхъ относительно азотноватаго ангид-

рида можно заключить, что молекула N_2O_4 , существующая при низших температурах, при высших распадается на $NO_2 + NO_2$. Такъ азотноватый ангидридъ при той температурѣ, при которой плотность пара соотвѣтствуетъ формулѣ N_2O_4 , безцвѣтенъ; чѣмъ болѣе приближается къ той температурѣ, при которой плотность пара соотвѣтствуетъ формулѣ NO_2 , тѣмъ болѣе окрашивается онъ. Если отсюда предположить, что N_2O_4 безцвѣтенъ, а NO_2 окрашенъ, то можно, на основаніи плотностей пара азотноватаго ангидрида, найденныхъ для различныхъ температуръ, и на основаніи найденнаго градуса разложенія, вычислить длину окрашеннаго столба пара, появляющагося при температурѣ кипѣнія и принимаемаго за единицу длины для другихъ столбовъ при различныхъ температурахъ. Сравнительныя наблюденія показываютъ полное согласіе этихъ вычисленій съ непосредственными измѣреніями длины при различныхъ опытахъ.

Слѣдующая таблица содержитъ въ себѣ проценты разложенія молекулъ азотноватаго ангидрида, соотвѣтствующіе извѣстнымъ температурамъ и плотности пара при данной температурѣ. Вмѣстѣ съ тѣмъ она даетъ, для лучшаго сужденія о ходѣ разложенія, средней приростъ разложенія при возрастаніи температуры на 10^0 . Теоретическая плотность азотноватаго ангидрида, соотвѣтствующаго формулѣ N_2O_4 должна быть $d = \frac{92}{28,945} = 3,18$; а плотность, соотвѣтствующая продуктамъ распада $NO_2 + NO_2$ должна быть $\frac{3,18}{2} = 1,59$.

Температура t	Наблюденная плотность пара азотноватаго ангидрида D	Процентъ раз- ложенія p	Приростъ про- цента разложенія при возрастаніи температуры на 10^0
26,7 ⁰	2,65	19,96	6,5
35,4	2,53	25,65	8,1
39,8	2,46	29,23	11,0
49,6	2,27	40,04	12,1
60,2	2,08	52,84	13,0
70,0	1,92	65,57	10,4
80,6	1,80	76,61	8,8
90,0	1,72	84,83	4,4
100,1	1,68	89,23	3,1
111,3	1,65	92,67	2,5
121,5	1,62	96,23	1,8
135,0	1,60	98,69	
154,0	1,58		
183,2	1,57		

Отсюда видимъ, что температура разложенія, т. е. температура, при которой половина разлагается, равняется въ данномъ случаѣ 58° . До этой температуры возрастаетъ разложеніе быстрѣе при каждомъ возрастаніи температуры на 10° ; начиная отъ этого предѣла разложеніе убываетъ. Температура полного разложенія лежитъ почти при 140° , слѣдовательно, на $140 - 58 = 82^{\circ}$ выше температуры разложенія. Столько же градусовъ должно допустить отъ начала разложенія до температуры разложенія, слѣдовательно, начало разложенія происходитъ при $58 - 82 = -24^{\circ}$. Вслѣдствіе этого предѣлъ диссоціаціи, выведенный изъ измѣненія плотности, долженъ простираться отъ -24° до 140° , т. е. равняется 164° при обыкновенномъ барометрическомъ давленіи.

При -6° и -5° и при низшемъ давленіи 125, 5 мм. и 123 мм. наблюдались плотности 3,01 и 2,98, соотвѣтствующія процентному разложенію 5,6% и 6,7%. Само собою разумѣется, что даже при температурѣ, лежащей выше температуры конца диссоціаціи, найденной изъ плотности, встрѣчаются отдѣльныя молекулы, которыя снова стремятся къ соединенію или, иными словами, температура которыхъ настолько уклоняется отъ средней температуры, что дѣлается ниже температуры разложенія. Подобнымъ же образомъ встрѣчаются отдѣльныя молекулы, которыя, въ то время какъ средняя температура лежитъ еще ниже температуры начала диссоціаціи, обладаютъ температурой высшей температуры разложенія и которыя вслѣдствіе этого распадаются. Но это всегда бываетъ съ крайне малою частью молекулъ, которыя не оказываютъ никакого замѣтнаго вліянія на плотность. Предѣльныя температуры диссоціаціи не могутъ быть рѣзки, и вышеобозначенныя начальныя и конечныя точки представляютъ только предѣлы, найденные посредствомъ опредѣленій плотностей. Возстановляющееся въ предѣлѣ диссоціаціи при каждой температурѣ равновѣсіе между неразложенными и разложенными молекулами есть не статическое, но динамическое. По наступленіи этого равновѣсія также происходятъ разложенія молекулъ, но въ то же время изъ продуктовъ разложенія образуется такое же количество молекулъ. Это есть слѣдствіе постоянно измѣняющихся, вслѣдствіе частыхъ толчковъ, подвижныхъ состояній молекулъ при постоянной средней живой силѣ, или, иными словами, слѣдствіе постоянно измѣняющагося распредѣленія температуры между отдѣльными молекулами

при постоянной средней температурѣ. Если при встрѣчѣ распадающихся молекулъ, температура опускается ниже температуры разложенія, то происходитъ опять соединеніе. Съ другой стороны молекула соединеній снова разлагается, какъ только температура ея превышаетъ температуру разложенія. Равновѣсіе, соответствующее каждой температурѣ, состоитъ такимъ образомъ въ томъ, что въ одно и то же время столько же молекулъ соединенія образуются изъ продуктовъ разложенія, сколько неразложенныхъ молекулъ распадается. Отсюда слѣдуетъ, что при температурѣ, лежащей въ предѣлѣ диссоціаціи, разложеніе можетъ сдѣлаться полнѣе, если одинъ или нѣсколько продуктовъ разложенія удаляется напр. посредствомъ абсорбціи. Тогда уже нѣтъ возможности разложеннымъ молекуламъ снова соединяться, между тѣмъ какъ молекулы соединенія продолжаютъ распадаться.

Доказательствомъ тому, что въ газѣ имѣютъ предъ собой смѣсь, а не разложенное соединеніе, служить также диффузія. Если обозначимъ черезъ m' и m'' молекулярные вѣса, а черезъ v' и v'' молекулярныя скорости, то

$$\frac{m'v'^2}{2} = \frac{m''v''^2}{2} \quad \text{или}$$

$$\frac{v'}{v''} = \sqrt{\frac{m''}{m'}}$$

т. е. молекулярныя скорости обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ молекулярныхъ вѣсовъ или изъ плотностей отдѣльныхъ газовъ. Вслѣдствіе этого болѣе легкая составная часть диффундируетъ быстрѣе, чѣмъ составная часть большаго молекулярнаго вѣса. Вслѣдствіе же диффузіи измѣняется и отношеніе между составными частями, если имѣютъ предъ собой продукты разложенія какого-нибудь соединенія. Въ диффундирующемъ газѣ дѣйствуютъ сначала болѣе легкія составныя части, между тѣмъ какъ болѣе тяжелыя остаются. Такъ напр. въ хлористомъ аммоніи при диффузіи можно посредствомъ влажныхъ реагентныхъ бумажекъ показать съ одной стороны свободный амміакъ, а съ другой свободную соляную кислоту. Вслѣдствіе различной быстроты диффузіи амилена, молекулярный вѣсъ котораго 70, и бромистаго водорода, молекулярный вѣсъ котораго 81, происходятъ неточности въ опредѣленіи плотности пара бромоводороднаго амилена

по методѣ Дюма при высшихъ температурахъ, т. е. при запаиваніи баллона амиленъ диффундируетъ въ большей массѣ, нежели бромистый водородъ.

О сущности потребления тепла при распаденіи соединеній, обнаруживающагося тѣмъ, что необходимо нагрѣваніе, даютъ достаточное объясненіе помѣщенные въ 35 главѣ примѣчанія.

33. Разложеніе жидкихъ соединеній.

Въ жидкомъ состояніи тѣль живая сила сложныхъ молекулъ (см. стр. 219) такъ велика, что хотя взаимное притяженіе между двумя сосѣдними молекулами можетъ быть преодоляемо, но притяженіе, оказываемое на молекулу всѣми прочими вокругъ лежащими молекулами, не можетъ быть преодоляемо. Вслѣдствіе этого молекулы измѣняютъ постоянно свое взаимное расположеніе. Также микроскопическое наблюденіе показываетъ, что весьма малыя частички твердыхъ тѣлъ, плавающія въ жидкостяхъ, находятся въ дрожательномъ движеніи; жизненность ихъ возрастаетъ съ температурой, съ возрастаніемъ скорости движенія. Такія малыя частички втягиваются въ молекулярное движеніе.

Вслѣдствіи частыхъ взаимныхъ толчковъ жидкихъ молекулъ бываетъ живая сила отдѣльныхъ молекулъ различна, какъ и у газовъ, и температура выражаетъ только среднюю живую силу молекулярнаго движенія (см. стр. 10 и стр. 172). Также должно быть постоянное отношеніе между живой силой молекулярнаго движенія и живой силой движенія внутри жидкой молекулы. Отсюда далѣе слѣдуетъ, что разложеніе посредствомъ возвышенія температуры не наступаетъ при опредѣленной температурѣ и тотчасъ же кончается, но подобно тому, какъ въ газообразныхъ соединеніяхъ, разложеніе возрастаетъ съ возрастаніемъ температуры и только тогда бываетъ полно, когда живая сила интрамолекулярнаго движенія у всѣхъ молекулъ не бываетъ ниже живой силы, соотвѣтствующей температурѣ разложенія. Это бываетъ тогда, когда средняя температура лежитъ значительно выше собственно температуры разложенія.

Такъ напр. жидкій азотноватый ангидридъ показываетъ при измѣненіи температуры подобное же отношеніе относительное измѣненія цвѣта, какъ и газообразный. Темножелтый цвѣтъ, харак-

теризующій жидкій азотноватый ангидридъ при обыкновенной температурѣ, уменьшается при постепенномъ охлажденіи въ своей интенсивности, пока жидкость не дѣлается почти безцвѣтной и наконецъ застываетъ въ безцвѣтные кристаллы; между тѣмъ съ другой стороны при нагрѣваніи жидкости въ запаянномъ стеклянномъ сосудѣ желтый цвѣтъ переходитъ въ бурый и наконецъ въ черный. По сопоставленіи измѣненій въ плотности и въ цвѣтѣ у газообразнаго азотноватаго ангидрида, оказывается справедливымъ предположеніе, что молекулы N_2O_4 безцвѣтны, между тѣмъ какъ ихъ продукты распадѣнія, а именно молекулы NO_2 имѣютъ темный цвѣтъ. Сообразно этому должно объяснить наблюдаемыя измѣненія въ цвѣтѣ у жидкаго азотноватаго ангидрида тѣмъ предположеніемъ, что при очень низкой температурѣ жидкія молекулы азотноватаго ангидрида составлены исключительно изъ безцвѣтныхъ молекулъ N_2O_4 , которыя однако при возрастаніи температуры постенно распадаются на все большее и большее число молекулъ NO_2 и тѣмъ вызываютъ измѣненія въ цвѣтѣ, начиная отъ желтаго и переходя, черезъ бурый до чернаго.

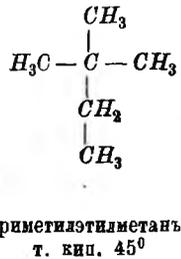
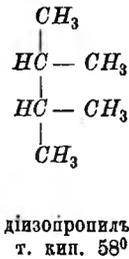
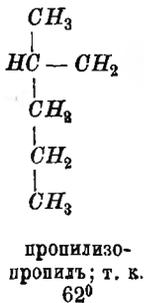
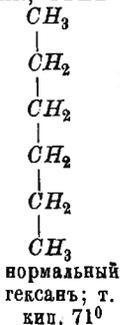
Если какая нибудь жидкость состоитъ изъ молекулъ различныхъ тѣлъ, напр. изъ молекулъ воды и молекулъ какой нибудь соли, или, иными словами, если имѣютъ предъ собой какой нибудь растворъ, въ данномъ случаѣ соли въ водѣ, то жидкая составная часть можетъ при нагрѣваніи претерпѣвать разложеніе, ходъ котораго особенно наглядно виденъ, когда оно сопровождается измѣненіемъ цвѣта. Водный хлористый кобальтъ $Co_2Cl_3 \cdot 12H_2O$ розово-краснаго цвѣта, безводный хлористый кобальтъ $CoCl_3$ синяго цвѣта. Если нагрѣвать розово-красный растворъ определенной концентраціи, то постепенно исчезаетъ розовый цвѣтъ, переходя въ синій, тѣмъ болѣе интенсивный, чѣмъ выше температура. Это измѣненіе цвѣта объясняется отпаденіемъ воды отъ хлористаго кобальта, которое при постепенномъ возрастаніи температуры все съ большей и большей частью происходитъ ¹⁾.

Какъ на разложеніе должно смотрѣть также и на превращеніе въ паръ и кипѣніе жидкостей. Если при возрастаніи температуры живая сила составныхъ частей жидкихъ молекулъ настолько ве-

¹⁾ Дальнѣйшіе примѣры для разложенія жидкостей приведены въ моей «Allgem. u. physikal. Chemie» стр. 544 ff. Также относительно относящагося сюда кипѣнія и превращенія жидкостей въ паръ, стр. 552 ff.

лика, что ихъ взаимное притяженіе не можетъ ихъ удерживать, то распадается жидкая молекула на составляющія ее отдѣльныя молекулы, и послѣднія удаляются изъ жидкой массы, если вслѣдствие живой силы притяженіе вокругъ лежащихъ молекулъ преодолѣвается. Температуру, при которой это происходитъ, называютъ *температурой кипѣнія*. Послѣдняя для одной части молекулъ можетъ уже наступать въ то время, какъ средняя температура лежитъ еще далеко ниже ея. Начиная съ этой температуры, происходитъ разложеніе, возрастающее съ температурой; это разложеніе обнаруживается въ напряженіи пара и продолжается до тѣхъ поръ, пока напряженіе не сдѣлается равнымъ давленію, оказываемому на жидкость. Тогда средняя температура достигаетъ собственно температуры кипѣнія, и совершается переходъ въ газообразное состояніе, смотря по нагрѣванію. Потребленіе тепла служитъ отчасти для разрушенія притяженія внутри жидкости, а большая часть его переходитъ въ форму тепла молекулярнаго движенія, т. е. послѣднее, при одинаковой средней живой силѣ въ газообразномъ состояніи, находится въ движущихся отдѣльныхъ молекулахъ въ несравненно большемъ количествѣ, чѣмъ въ относительно маломъ количествѣ жидкихъ молекулъ.

Распаденіе жидкихъ молекулъ на газообразныя совершается при прочихъ равныхъ условіяхъ тѣмъ легче и кипѣніе вслѣдствие этого происходитъ при тѣмъ болѣе низкой температурѣ, чѣмъ менѣе тѣсно располагаются другъ около друга газовыя молекулы для образованія жидкихъ. Такую правильность показываютъ точки кипѣнія изомерныхъ тѣлъ. При метамерныхъ углеродистыхъ соединеніяхъ жирнаго ряда простая цѣпь обладаетъ наивысшей точкой кипѣнія, и чѣмъ больше данныя атомы развѣтвляются въ боковыя цѣпи, тѣмъ ниже лежитъ точка кипѣнія; такъ напр.:



Эта правильность, проходящая черезъ всѣ ряды вышеобозначенныхъ отъ стр. 103 до 132 многочисленныхъ изомерныхъ соединений, пока разниа между расположеніемъ, приближающимся болѣе къ шестообразной формѣ, или болѣе къ шарообразной, остается неизвѣстной, объясняется слѣдующимъ образомъ: простое цѣпеобразное расположение атомовъ въ отдѣльныхъ молекулахъ даетъ возможность молекуламъ, при перераспредѣленіи въ жидкія, найдитися въ болѣе близкомъ соприкосновеніи другъ съ другомъ, чѣмъ группировка атомовъ, приближающаяся вслѣдствіе боковыхъ цѣпей къ шарообразной формѣ. А потому, чѣмъ больше атомная группировка у метамерныхъ газообразныхъ тѣлъ уклоняется отъ простой цѣпеобразной формы и приближается къ шарообразной, тѣмъ менѣе прочно будутъ жидкія молекулы удерживать другъ друга и тѣмъ ниже будетъ точка кипѣнія.

Весьма часто съ переходомъ въ газообразное состояніе связано и распаденіе на разнородныя молекулы. Хлоральгидратъ C_2HCl_3O , H_2O плавится при 46° и начинаетъ кипѣть при 95° , но паръ, образующійся изъ него уже при 78° , содержится такъ по своей плотности (2,83), равной почти половинѣ плотности неразложеннаго хлоральгидрата (5,72), и по другимъ свойствамъ, какъ смѣсь паровъ хлорала C_2HCl_3O и воды H_2O . Явленія при простой перегонкѣ подтверждаютъ это распаденіе. Большая часть смѣшанныхъ газовъ соединяются снова въ охладительной трубкѣ въ жидкость, а при большемъ охлажденіи застываетъ въ хлоральгидратъ. Но вслѣдствіе отнятія тепла имѣетъ мѣсто кромѣ обратнаго образованія хлоральгидрата еще и образованіе жидкой воды и жидкаго хлорала; при томъ первой въ большемъ отношеніи, благодаря высшей точкѣ кипѣнія ея 100° , чѣмъ послѣдней, кипящей при $94,5^\circ$. Остатокъ хлорала доходить до охладительной трубки, а оттуда въ приемникъ; между тѣмъ какъ остатокъ воды снова возвращается изъ трубки въ дистилляціонный сосудъ, какъ это было доказано анализомъ дистиллята и дистилляціоннаго остатка. Постепеннымъ возрастаніемъ количества воды въ дистилляціонномъ сосудѣ объясняется также постепенное повышеніе точки кипѣнія на нѣсколько градусовъ.

34. Разложение твердых тѣлъ.

Если твердыя соединенія разлагаются при повышеніи температуры, не переходя предварительно въ жидкія формы, то наблюдаютъ подобныя же явленія, какъ у жидкостей и газовъ: при возрастаніи температуры увеличивается градусъ разложенія, а при охлажденіи продукты разложенія снова соединяются.

Карбаминовоамміачная соль $CH_6N_2O_2$ должна была бы имѣть въ газообразномъ состояніи плотность 2,7. Но на дѣлѣ плотность ея оказывается равной только одной трети этого количества, а именно 0,898, какъ при распаденіи на 2 молекулы амміака и 1 молекулу углекислаго газа ($CH_6N_2O_2 = 2NH_3 + CO_2$), изъ которыхъ образуется карбаминовоамміачная соль. Наблюдали въ пустомъ пространствѣ напряженіе газовъ, происходящихъ отъ разложенія введенной въ большомъ количествѣ карбаминовоамміачной соли, которое увеличивается съ температурой:

темпера- тура	— 10 ⁰	0 ⁰	10 ⁰	20 ⁰	30 ⁰	40 ⁰	50 ⁰	60 ⁰
напря- женіе	4,8 мм.	12,4 мм.	29,8 мм.	62,4 мм.	124 мм.	248 мм.	470 мм.	770 мм.

Если перейти посредствомъ охлажденія отъ какой-нибудь высшей температуры до низшей, то возстановляется напряженіе, соответствующее этой низшей температурѣ, т. е. часть продуктовъ разложенія снова соединяется. Конечно, это происходитъ только послѣ продолжительнаго времени, т. е. карбаминовоамміачная соль не есть молекулярное соединеніе изъ $2NH_3$ и CO_2 и вслѣдствіе этого не образуется посредствомъ простаго присоединенія, но должно предполагать, что обратное образованіе этого соединенія происходитъ вслѣдствіе предварительнаго перераспредѣленія атомовъ.

Соответствующія явленія показываютъ и другія твердыя тѣла, продукты разложенія которыхъ не всѣ газообразны. Кристаллическія соли, содержащія воду, углекислая известь, соединенія амміака съ хлористымъ кальціемъ и др. показываютъ въ пустомъ пространствѣ напряженіе газообразнаго продукта разложенія углекислоты, водянаго пара или амміака, увеличивающагося съ возвы-

шеніемъ температуры. При охлажденіи уменьшается напряженіе вслѣдствіе обратнаго образованія нѣкоторой части соединенія ¹⁾).

Такое отношеніе твердыхъ тѣлъ къ разложенію, обнимающее также и обращеніе въ паръ, указываетъ на то, что у твердыхъ тѣлъ такъ же, какъ у жидкостей и газовъ, не смотря на состояніе равновѣсія, въ которомъ отдѣльныя молекулы движутся, живая сила движенія молекулъ и составныхъ частей при данной температурѣ неодинакова для всѣхъ молекулъ: одна часть молекулъ превосходитъ эту температуру, другая часть еще не достигаетъ ея, какъ это было объяснено при разсмотрѣннй разложеній газобразныхъ соединеній. Сублимированіе твердыхъ тѣлъ, какъ непосредственный переходъ въ газообразную форму должно также разсматривать какъ разложеніе сложныхъ твердыхъ молекулъ, соответствующее кипѣнію жидкостей (ср. стр. 225). Сообразно этому наблюдаютъ также прибыль въ напряженіи при повышеніи температуры и убыль при охлажденіи. Только состояніе равновѣсія, соответствующее каждой температурѣ, наступаетъ очень быстро, т. к. здѣсь происходитъ распаденіе и перераспредѣленіе только газовыхъ молекулъ безъ перераспредѣленія атомовъ.

35. Химическія двойныя разложенія и измѣненія энергіи.

Разсмотрѣнныя до сихъ поръ химическія разложенія представляютъ простѣйшій случай химическаго явленія. Брали какое нибудь одно химическое тѣло, и на немъ были объяснены тѣ измѣненія, которыя оно претерпѣваетъ вслѣдствіе дѣйствія внѣшней энергіи, напр. тепла, слѣдовательно, вслѣдствіе того, что увеличивалась живая сила движенія составныхъ частей. Потребленіе тепла случилось при распадѣннй для преодоленія притяженія между составными частями и для созиданія тепла молекулярнаго движенія, требуемаго нарождающимися молекулами; послѣднее должно увеличиваться въ такомъ же отношеніи, въ какомъ находится число молекулъ, существовавшихъ до распадѣннй, къ числу молекулъ, по-

¹⁾ Подробное объясненіе каждаго примѣра при разложенія твердыхъ тѣлъ посредствомъ тепла даетъ моя «Allgem. u. physik. Chemie» стр. 383 до 397.

лученныхъ отъ распада, не обращая вниманія на увеличеніе, требуемое возвышенною температурой. Выше разсмотрѣнный ходъ разложенія соотвѣтствуетъ общимъ представленіямъ механической теоріи о теплѣ, температурѣ, о движеніи составныхъ частей тѣла въ различныхъ состояніяхъ агрегата.

Гораздо болѣе сложны отношенія, когда имѣютъ два или нѣсколько химическихъ соединеній, дѣйствующихъ другъ на друга такъ, что образуются два или нѣсколько новыхъ соединеній посредствомъ обмѣна составныхъ частей. Тогда принимаютъ участіе разнородныя притяженія, которыя въ отдѣльности не принимаются въ расчетъ.

Однако совокупность результатовъ, получаемыхъ отъ измѣненія энергіи при химическихъ двойныхъ разложеніяхъ, показываютъ извѣстную правильность, которая, на основаніи измѣненія энергіи и развитія тепла, связанныхъ съ простѣйшими химическими двойными разложеніями, даетъ возможность судить, можетъ ли кака-нибудь система химическихъ соединеній перетерпѣвать двойныя разложенія при данныхъ отношеніяхъ, и какія изъ мыслимыхъ двойныхъ разложеній могутъ быть при первомъ взглядѣ на данныя элементарныя атомы дѣйствительными въ данномъ случаѣ.

Эта правильность выражается черезъ найденный опытнымъ путемъ основной законъ наибольшей работы или наибольшаго образованія тепла или законъ, по которому тѣла стремятся принять болѣе прочное состояніе равновѣсія; законъ говорить:

Каждое химическое измѣненіе, которое совершается безъ посредства какой-нибудь чуждой энергіи, стремится къ образованію того тѣла или той системы тѣлъ, отъ образованія которой освобождается наибольшее количество тепла.

Относительно тѣхъ двойныхъ разложеній, которыя сообразно этому закону не могутъ идти сами по себѣ, можно сказать то, что система, образующая наибольшее количество тепла, не обладаетъ больше энергіей, необходимой для новаго превращенія. Каждое новое измѣненіе требуетъ тогда работы, которую производитъ новая энергія.

Если, наоборотъ, система послѣ образованія тепла оказывается еще способной къ новымъ измѣненіямъ, то она, значить, въ себѣ самой содержитъ эту способность безъ помощи какой-нибудь внѣшней потребляемой энергіи.

Если явление начинается не само по себѣ, т. е. при одномъ прикосновеніи двухъ различныхъ тѣлъ, то оно все-таки продолжается само, какъ только хотя маленькая часть системы перемѣняетъ свое мѣсто, будетъ ли это вслѣдствіе возвышенія температуры, или вслѣдствіе электрической искры, или вслѣдствіе солнечныхъ лучей, или удара, толчка, или, наконецъ, вслѣдствіе звуковыхъ колебаній и т. д.

Выводъ и обосновываніе закона наибольшей работы получается посредствомъ сравнительнаго разсмотрѣнія многочисленныхъ химическихъ двойныхъ разложеній и связаннаго съ ними развитія тепла.

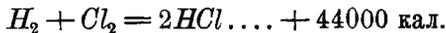
Вслѣдствіе этого кажется необходимымъ включить сюда краткое сопоставленіе главнѣйшихъ случаевъ развитія тепла, наблюдаемыхъ при различныхъ химическихъ явленіяхъ для того, чтобы воспользоваться данными числами для изложенія нѣкоторыхъ фактовъ, могущихъ уяснить законъ наибольшаго развитія тепла ¹⁾.

Для пониманія и употребленія этихъ сопоставленій термохимическихъ данныхъ, изложенныхъ въ высшей степени краткой формѣ, необходимы слѣдующія объяснительныя замѣчанія:

Числовыя данныя обозначаютъ тысячи единицъ тепла или калорій. Положительное развитіе тепла, т. е. освобожденіе тепла, обозначается черезъ +; а отрицательное развитіе тепла, или поглощеніе тепла черезъ —.

Сообразно этому + 22,0 обозначаетъ освобожденіе тепла въ 22000 кал., + 34,3 обозначаетъ также освобожденіе 34300 кал., — 6,2 обозначаетъ поглощеніе тепла въ 6200 кал.

Вмѣсто подробнаго изложенія явленія посредствомъ уравненія химическаго двойнаго разложенія и соотвѣтствующаго ему развитія тепла, напр. при образованіи хлористаго водорода, слѣдовательно, вмѣсто:



даются только количества, соединяющіяся для образованія такого количества соединенія, которое выражается молекулярнымъ

¹⁾ Эти сопоставленія сдѣланы были Бертело въ «Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes», 395—442; затѣмъ они перешли въ извлеченія въ приложеніе къ физическимъ и химическимъ анналамъ 1877, 1, 666 до 676; отсюда они мной заимствованы.

Прим. автора.

вѣсомъ, а приложенное число калорій относится уже къ этому количеству. Если напр. сопоставленіе начинается такими данными:

	составныя части:	молекула:	газообразна:
Хлористый водородъ . . .	$H + Cl$	36,5	+ 22,0

то этимъ не думаютъ, что отъ соединенія одного атома водорода съ однимъ атомомъ хлора образуется хлороводородный газъ, но то, что при образованіи количества хлористаго водорода, выраженного посредствомъ молекулярнаго вѣса, 36,5 изъ количествъ составныхъ частей, выраженныхъ посредствомъ своихъ атомныхъ вѣсовъ, т. е. изъ одной вѣсовой части водорода и 35,5 вѣс. част. хлора, освобождается 22000 кал. При этомъ, слѣдовательно, предполагается, что явленіе, выраженное такимъ образомъ посредствомъ вышесказаннаго уравненія двойнаго разложенія, происходитъ такъ, что всегда два атома водорода, составляющіе молекулу его, и два атома хлора, составляющіе также молекулу, разъединяютъ другъ друга, и тогда дважды происходитъ соединеніе одного атома хлора съ однимъ атомомъ водорода. Совокупность этихъ противоположныхъ, отчасти отрицательныхъ, отчасти положительныхъ работъ, необходимыхъ для образованія 36,5 вѣс. част. хлороводороднаго газа, равняется 22000 кал. Отдѣльныя частныя суммы развитія тепла, т. е. сумма тепла, поглощаемаго при разъединеніи водородныхъ атомовъ и хлорныхъ, а также сумма тепла, освобождаемаго при соединеніи хлорныхъ атомовъ съ водородными, въ отдѣльности намъ не неизвѣстны. Знаютъ только, что содержаніе энергіи въ 35,5 вѣс. част. хлора въ 1 вѣс. част. водорода на 22000 кал. больше, чѣмъ содержаніе энергіи въ 36,5 вѣс. част. хлороводороднаго газа.

При этомъ предполагаютъ далѣе, что какъ тѣла, существующія до двойнаго разложенія, такъ и продукты разложенія, обладаютъ обыкновенной температурой отъ 15 до 20°.

Если, далѣе, напр. дано для хлористаго водорода:

	составныя части:	молекула:	въ растворѣ:
Хлористый водородъ . . .	$H + Cl$	36,5	+ 39,3,

то это значитъ, что, когда 1 вѣс. часть водорода и 35,5 вѣс. част. хлора соединяются въ водѣ для образованія раствореннаго хлористаго водорода, то освобождаются 39300 кал. При этомъ предпо-

лагается, что растворяющее количество воды настолько велико, что дальнѣйшее разжиженіе водой не влечетъ за собой развитія тепла.

Такъ какъ при образованіи 36,5 вѣс. част. газообразнаго хлористаго водорода развивается + 22000 кал., а при образованіи такого же количества раствореннаго хлористаго водорода развивается + 39300 кал., то при раствореніи 36,5 вѣсов. частей хлористаго водорода въ водѣ освобождается $39300 - 2200 = + 17300$ единицъ тепла, т. е. теплота раствора хлористаго водорода, отнесенная къ молекулярному вѣсу, равняется + 17300 кал. Или содержаніе энергіи въ газообразномъ хлороводородѣ на 17300 кал. больше, чѣмъ послѣ растворенія его въ водѣ.

Подобнымъ же образомъ, какъ теплоту раствора, даетъ ниже слѣдующее сопоставленіе и теплоту плавленія, а также теплоту, освобождаемую при обращеніи въ паръ. Когда, напр. четвертый рядъ дастъ:

	составныя части:	молекула:	газообразна:	жидка:	тверда:
Вода . .	$H_2 + 0$	18	+ 57,2	+ 69,0	+ 70,4,

то это значитъ, что при образованіи 18 вѣс. част. воды изъ 2 вѣс. част. водорода и 16 вѣс. част. кислорода, освобождаются, смотря по тому, получится ли вода въ газообразномъ, или жидкомъ, или твердомъ состояніяхъ, 57200, или 69000, или 70400 кал. Отсюда, содержаніе энергіи въ 18 вѣс. част. парообразной воды на $69000 - 57200 = 11800$ кал. больше содержанія энергіи въ такомъ же количествѣ жидкой воды, и на $70400 - 57200 = 13200$ кал. больше содержанія энергіи въ такомъ же количествѣ льда; содержаніе же энергіи въ 18 вѣс. част. жидкой воды на $70400 - 69000 = 1400$ кал. больше, чѣмъ въ такомъ же количествѣ льда. Или, иными словами, если отнесемъ все къ 18 вѣс. част. то потребляется:

для плавленія льда.	1400 кал.
» обращенія въ паръ жидкости	11800 »
» » » » льда. . .	13200 »
т. е. теплота плавленія льда равняется . . .	— 1400 кал.
» обращенія въ паръ воды » . . .	— 11800 »
» » » » льда » . . .	— 13200 »

Равнымъ образомъ въ таблицѣ даны и для другихъ химическѣхъ соединеній кромѣ числовыхъ данныхъ теплоты образованія еще

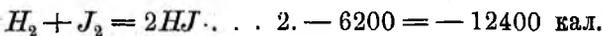
данныя о теплотѣ при другихъ состояніяхъ, откуда вышеизложеннымъ способомъ выводятся теплота растворенія, плавленія и обращенія въ парь.

Приведенныя въ таблицѣ «образованіе тепла», и въ особенности въ первой таблицѣ числовыя данныя тепла при образованіи соединений изъ элементарныхъ составныхъ частей отнюдь не означаютъ, что всѣ эти соединенія прямо могутъ образоваться изъ составныхъ частей, но они только показываютъ разницу между энергіей, содержащейся въ этихъ элементахъ въ свободномъ состояніи, съ одной стороны, и между энергіей, содержащейся въ нихъ, когда они находятся въ соединеніи, съ другой.

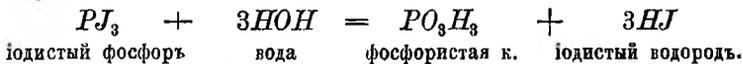
Когда, напр. на стр. 254 въ третьемъ ряду 1 таблицы, сказано, что:

	составныя части:	молекула:	газообразна:
іодистый водородъ	$H + J$	128	— 6,2,

то это только означаетъ, что если 128 вѣс. част. іодоводороднаго газа образуются изъ одной вѣс. части водорода и 127 вѣс. част. іода, то развитіе тепла равняется — 6200 кал., т. е. нужно доставить элементарнымъ составнымъ частямъ 6200 ед. тепла для образованія іодоводороднаго газа. Іодоводородный газъ, такимъ образомъ, содержитъ въ себѣ на 6200 кал. больше, чѣмъ составныя части водородъ и іодъ въ свободномъ состояніи. Химическое явленіе:



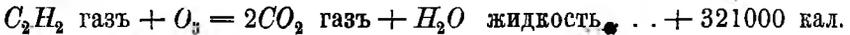
однако не происходитъ прямо; іодъ и водородъ не могутъ непосредственно соединиться въ іодоводородный газъ, но только посредствомъ, являясь сначала въ другихъ соединеніяхъ, какъ напр. іодистый фосфоръ и вода, отъ взаимодействія которыхъ уже вмѣстѣ съ другими тѣлами образуется также іодистый водородъ:



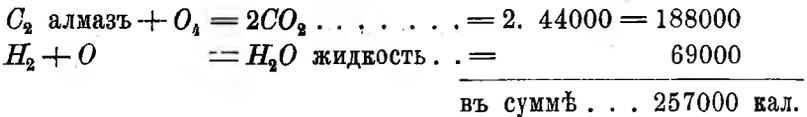
Подобныя образованія тепла при непосредственныхъ двойныхъ разложеніяхъ, какъ это бываетъ и въ другихъ случаяхъ, нашли, основываясь на законахъ содержанія энергіи и эквивалентности между теплотой и работой.

Если дана какая-нибудь система простых или сложных тѣлъ при известныхъ отношеніяхъ, и если она претерпѣваетъ такія физическія или химическія измѣненія, которыя переводятъ эту систему въ другое состояніе безъ помощи внѣшнихъ механическихъ дѣйствій, то теплота, выдѣляемая или поглощаемая при этомъ измѣненіи, зависитъ единственно отъ первоначальнаго и окончательнаго состояній системы; эта теплота есть то, что составляло свойство и слѣдствіе промежуточныхъ состояній.

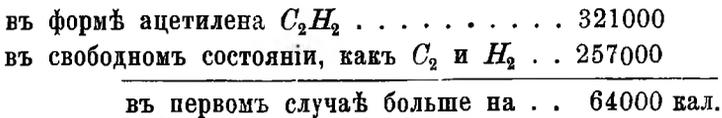
Для того, чтобы теперь найти разницу въ энергіи между двумя различными, но состоящими изъ однихъ элементарныхъ атомовъ, системами, нужно обѣ системы привести въ одинаковое окончательное состояніе. Разница между количествами развиваемаго тепла даетъ намъ и разницу въ энергіи между обѣими первоначальными системами, т. е. между одними и тѣми же атомами, бывшими въ различныхъ первоначальныхъ состояніяхъ. Такъ напр. при сожженіи ацетиленъ въ углекислоту и воду, развивается:



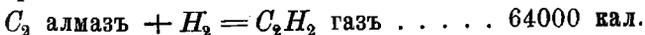
Сожженіе же свободного углерода и свободного водорода даетъ слѣдующее количество развиваемаго тепла:



Такимъ образомъ 24 вѣс. част. углерода и двѣ вѣс. част. водорода освобождаютъ при сожженіи въ углекислоту и воду:



Такъ какъ окончательныя состоянія, $2CO_2$ и H_2O , равны, то въ ацетиленѣ содержится количество энергіи, большее на 64000 кал., нежели въ элементахъ углерода и водорода, когда послѣдніе еще въ свободномъ состояніи. Это количество энергіи должно быть отдано, слѣдовательно, углероду C_2 и H_2 при образованіи ацетиленъ C_2H_2 т. е. развиваемое тепло при образованіи ацетиленъ изъ элементовъ равняется — 64000 кал.:

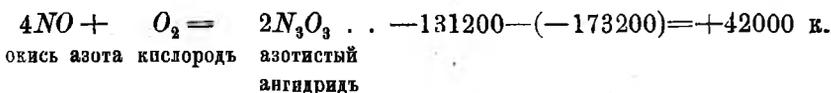


А потому при прямомъ соединеніи углерода съ водородомъ для образованія ацетилена отдается имъ электрической дугой необходимое количество тепла, 64000 кал., которое однако не опредѣляется прямо при этомъ явленіи, а опредѣляется вышеизложеннымъ способомъ.

Изъ вышеприведенныхъ въ таблицѣ количествъ развиваемаго тепла можно опредѣлить и количество развиваемаго тепла при другихъ химическихъ явленіяхъ, какъ показываетъ слѣдующій примѣръ изъ 1 таблицы на стр. 254:



Отсюда слѣдуетъ, что:



потому что, если одни и тѣ же начальныя состоянія ($2N_2 + 2O_2 + O_2$) перевести въ неодинаковые продукты (съ одной стороны $4NO + O_2$, а съ другой $2N_2O_3$), то разница въ количествахъ развиваемаго тепла будетъ равна количеству тепла, развиваемаго при переходѣ одного окончательнаго продукта въ другой.

Термохимическія данныя.

Имена авторовъ обозначены: Ал.—Аллюардъ, А.—Андре, Б.—Бертело, Д.—Дюлонгъ, Дз.—Дезень, Д.—Диттъ, Дв.—Девилль, Ф.—Фавръ, Г.—Грасси, Га.—Граамъ, Г.—Гётефюль, Ге.—Гессъ, Л.—Лугюинъ, П.—Персонъ, Р.—Реньо, Т.—Томсонъ, Тр.—Тростъ, З.—Зильберманъ, В.—Вёдь. Числовыя данныя, которыя не опытомъ найдены, а вычислены по аналогичнымъ соединеніямъ, обозначены звѣздочкой.

1. Образование важнейших химических соединений; составные части и соединения отнесены къ тому состоянію, въ которомъ они находятся при 15°.

Названія.	Составныя части.	Молекул.	Развиваемое тепло.				Авторы.
			Газообразна.	Жидка.	Тверда.	Върастворъ.	
Хлористый водор.	H+Cl	36,5	+22,0	—	—	+39,3	Т.
Бромистый водор.	H+Br ¹⁾	81	+8,4	—	—	+28,4	
Иодистый водор.	H+I	128	-6,2	—	—	+13,2	
Вода	H ₂ +O	18	+57,2	+69,0	+70,4	—	Д., Ге. Ф. и З. Г., А., Т.
Перекись водор.	H ₂ +O ₂	34	—	—	—	+46,6	Ф., З. Т., Б.
Сѣроводородъ	H ₂ +S	34	+4,6	—	—	+9,2	Г., Т.
Селенистый вод.	H ₂ +Se	81	-5,4	—	—	—	Г.
Аммиакъ	H ₃ +N	17	+26,7	—	—	+35,2	Т.
Окись амміака	N+H ₃ +O	33	—	—	—	+47,4	Б.
Ацетиленъ	C ₂ +H ₂	26	-64,0	—	—	—	Б.
Этиленъ	C ₂ +H ₄	28	-80	—	—	—	Д., Ф. и З., А., Т.
Метиль	2(C+H ₃)	30	+28,0*	—	—	—	
Болотный газъ	C+H ₄	16	+22,0	—	—	—	Д., Ф. и З., А.
Закись азота.	N ₂ +O	44	-18,0	-13,6	—	—	Ф. и З., Т.
Окись азота	N+O	30	-43,3	—	—	—	
Азотистый ангид.	N ₂ +O ₃	76	-65,6	—	—	-17,8	
Азотоватый ангидридъ	N+O ₂	46	-24,3	-20,0	—	—	
Азотный ангидр.	N ₂ +O ₅	108	-44,6	-39,8	-31,6	-14,8	Б.
Азотная кислота	$\left. \begin{array}{l} N+2\frac{1}{2}O+\frac{1}{2}H_2O \\ N+O_3+H \end{array} \right\}$	63	—	—	-14,6	-7,4	
Гидратъ сѣры	S+O+H ₂ O	66	—	—	+19,9	+27,1	Т.
Сѣрноватистая к.	S ₂ +O ₂ +H ₂ O	114	—	—	—	+17,4	
Сѣрнистый ангид.	HO ₂	64	+77,6	—	—	+58,6	Д., Ге.
Сѣрный ангидрид.	S+O ₃	80	—	—	+111,6	+149,4	Ф. и З. А.
Сѣрная кислота	$\left. \begin{array}{l} SO_2+O+H_2O \\ S+O_3+H_2O \\ S+O_4+H_2 \end{array} \right\}$	98	—	+54,4	—	+71,4	Д., Ге.
			—	+132,0	+133,0	+149,0	Ф. и З.
			—	+201,0	+202,0	+218,0	А. и Т.
Гидратъ сѣрной к.	SO ₄ H ₂ +H ₂ O	116	—	+6,2	+9,01	—	Б.
Фосфорный ангид.	P ₂ +O ₅	142	—	—	+363,8	+405,4	
Мышьяковистый ангидридъ	As ₂ +O ₃	198	—	—	+154,6	+147,0	Т.
Мышьяковый ангидридъ	As ₂ +O ₅	230	—	—	+219,4	+225,4	
Борный ангидр. (боръ=аморф.)	B ₂ +O ₃	70	—	—	+317,2	+325,6	Тр. и Г.
Хлорноватистый ангидридъ	Cl ₂ +O	87	-15,2	—	—	-5,8	Т. Б.

Названія.	Составныя части.	Молекул.	Развиваемое тепло.				Авторы.
			Газообразна.	Жидка.	Тверда.	Въ ра- створѣ.	
Хлористый ангид.	$Cl_2 + O_3$		—	—	—	—	
Хлористоватый ангидридъ	$Cl_2 + O_4$	119	—	—	—	—	
Хлорноватая кис.	$Cl + \frac{1}{2}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	135	—	—	—	—124	Б.
Углекислота	$C + O_2$	84,5	$\left\{ \begin{array}{l} +94,0 \\ +97,0 \end{array} \right.$	—	+100,0	+99,6	Ф. и Э.
C = алмазь		44		—	+103,0	+102,6	
C = аморфенъ	$C + S_2$	76	$\left\{ \begin{array}{l} -15,6 \\ -12,6 \end{array} \right.$	-9,2	—	—	Ф. и Э.
Сѣроуглеродъ				—	—	—	
C = алмазь				—	—	—	
C = аморфенъ	$Si + O_2$	60	—	—	+219,2	—	Тр. и Г.
Кремневый ангид.					+227,3	—	
Si = аморфный	$Sn + O$	134	—	—	+70,2	—	Д., А. и В.
Si = кристаллич.						—	
Завись олова	$Sn + O_2$	150	—	—	+141,2	—	Д., А.
Окись олова	$N + Cl_3$	120,5	—	-38,1	—	—	Д. и Т.
Хлористый азотъ	$P + Cl_3$	137,5	+68,9	+75,8	—	—	Б. и Л.
Треххлористый фосфоръ							
Трехбромистый фосфоръ	$P + Br_3$	271	—	+42,6	—	—	Б. и Л.
Пятихлористый фосфоръ	$P + Cl_5$	208,5	—	—	+107,8	—	
					+32,0	—	
Хлорокись фосф.	$P + Cl_3 + O$	153,5	—	$\left\{ \begin{array}{l} +142,4 \\ +66,6 \end{array} \right.$	—	—	Б., Л.
					$P + Cl_3 + O$	—	
Треххлористый мышьякъ	$As + Cl_3$	181,5	+66,2	+74,6	—	—	Б.
Треххлористая сурьма	$Sb + Cl_3$	228,5	—	—	+86,3	—	
Хлористый боръ	$B + Cl_3$	117,5	+104,0	—	—	—	Т. и Г.
Четыреххлористый кремний	$Si + Cl_4$	170	—	$\left\{ \begin{array}{l} +157,6 \\ +165,7 \end{array} \right.$	—	—	
Si = аморфный					—	—	
Si = кристаллич.							
Цианъ C=алмазь	$C + N$	26	+41,0	—	—	—	Д.
Синильная кисл.	$C + N + H$	27	-14,1	-8,4	—	-8,0	
Цианистый калий	$C + N + K$	65,1	—	—	+45,7	-42,9	Б.
Цианистый аммон.	$C + N_2 + H_4$	44	—	—	+32,7	+28,9	
Цианистая ртуть	$2C + 2N + Hg$	252	—	—	-20,4	+23,4	
Цианистое серебр.	$C + N + Ag$	134	—	—	-18,6	—	Б.
Хлористый цианъ	$C + N + Cl$	61,5	-21,5	-13,2	—	—	
Иодистый цианъ	$C + N + J$	153	—	—	-23,1	-25,9	
Циановокислый калий	$C + N + K + O$	81,1	—	—	+116,5	-111,3	
Озонъ	$O + O_2$		-29,6	—	—	—	Ф., Э. Г. А. Т. Б.
Окись углерода	$C + O$	28	$\left\{ \begin{array}{l} +25,0 \\ +28,0 \end{array} \right.$	—	—	—	
C = алмазь				—	—	—	
C = аморфный				—	—	—	

II. Образование твердых солей из безводных кислот и оснований, образующихся в твердом состоянии.

Азотнокислые соли.		Сернокислые соли.	
$N_2O_5 + BaO$	+81,4	$SO_3 + H_2O$	+19,8
$N_2O_5 + SnO$	+76,2	$SO_3 + BaO$	+102,0
$N_2O_5 + CaO$	+59,2	$SO_3 + SrO$	+95,6
$N_2O_5 + PbO$	+40,2	$SO_3 + CaO$	+84,0*
$N_2O_5 + Ag_2O$	+38,4	$SO_3 + PbO$	+60,8
CO_2 (тврдо) + BaO	+50,0*	$SO_3 + ZnO$	+45,0
		$SO_3 + CuO$	+42,6
		$SO_3 + Ag_2O$	+56,0

III. Образование твердых солей из газообразных безводных кислот и твердых оснований.

$N_2O_5 + BaO$	+111,2	$(C_2H_3O)_2 + BaO$	+70,0*
$N_2O_5 + BaO$	+67,6	$CO_2 + BaO$	+56,0

IV. Образование твердых солей из твердых гидратов кислот и оснований. Кислота + основание = соль + вода.

Металлы.	Муравьинокислые соли $HCOOM$	Уксуснокислые соли CH_3COOM	Бензойнокислые соли. C_6H_5COOM	Пикриновокислые соли. $C_6H_2(NO_2)_3OM$	Сернокислые соли $\frac{1}{2}SO_4M_2$	Щавелевокислые соли $\frac{1}{2}\{COOM\}$	Винограднокислые соли $\frac{1}{2}\{CH(O)COOM\}$
K	+25,5	+21,9	+22,5	+30,5	+81,4	+29,4	+27,1
Na	+23,2	+18,3	+17,4	+24,3	+69,4	+26,5	+22,9
Ba	+37,0	+30,4	—	—	+66,0	+20,8 ¹⁾	—
Sr	+33,4	+29,4	—	—	+59,0	+21,3 ¹⁾	—
Ca	+27,0	+21,2	+16,4	—	+49,4	+18,9 ¹⁾	+16,7 ¹⁾
Mn	+15,2	+9,0	—	—	+31,2	+13,2 ¹⁾	—
Zn	+12,4	+6,6	—	—	+23,8	+11,5 ¹⁾	—
Cu	+10,8	+8,6	—	—	+21,0	—	—
Pb	+18,2	+10,2	—	—	+39,0	+13,1	—
Ag	+9,1	+7,6	—	—	+35,8	+12,5	—

1) Это число относится к водным осадкам. Прим. автора.

V. Образование твердых аммиачных солей.

а) из твердых гидратов кислот и газообразных оснований.

Муравьиная кислота	$HCOOH$	+ NH_3	+21,0
Уксусная кислота	CH_3COOH	+ NH_3	+18,5
Бензойная кислота	C_6H_5COOH	+ NH_3	+17,0
Пикриновая кислота	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	+ NH_3	+22,9
Серная кислота	$\frac{1}{2}SO_3H_2$	+ NH_3	+33,8
Щавелевая кислота	$\frac{1}{2}\{COOH\}$	+ NH_3	+24,4

б) Изъ газообразныхъ кислотъ и газообразныхъ оснований.

Соляная кислота	HCl	+ NH ₃	+42,5
Бромистоводородная кисл.	HBr	+ NH ₃	+45,6
Иодистоводородная кисл.	HI	+ NH ₃	+44,2
Синеродистоводородная к.	H(CN)	+ NH ₃	+20,5
Сѣроводородная к.	H ₂ S	+ NH ₃	+23,0
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	+ NH ₃	+27,0
Муравьиная кислота	HCOOH	+ NH ₃	+29,0
Азотная кислота	NO ₃ H	+ NH ₃	+30,0*

с) Изъ ангидридовъ кислотъ, воды и оснований всѣ три газообразны.

Азотнокислая соль	1/2 N ₂ O ₅ + 1/2 H ₂ O + NH ₃	+47,1
Азотистокислая соль	1/2 N ₂ O ₃ + 1/2 H ₂ O + NH ₃	+33,7
Уксуснокислая соль	1/2 (C ₂ H ₃ O) ₂ O + 1/2 H ₂ O + NH ₃	+41,0*
Углекислая соль	CO ₂ + H ₂ O + NH ₃	+30,4
Муравьинокислая соль	CO + H ₂ O + NH ₃	+31,6

д) Изъ газообразныхъ элементовъ.

Хлористый аммоній	Cl	+ H ₄ + N	+91,2
Иодистый аммоній	J (газообраз.)	+ H ₄ + N	+70,5
Сульфидратъ аммонія	S (газообраз.)	+ H ₃ + N	+56,9
Азотистокислый аммоній	O ₂	+ H ₄ + N ₂	+57,6
Азотокислый аммоній	O ₃	+ H ₄ + N ₂	+80,7
Хлорноватокислый ам.	Cl + H ₄	+ N + O	+75,5

VI. Образование металлическихъ окисей по Томсону.

Составныя части.	Молекулы.	Развиваемое тепло.		Составныя части.	Молекулы.	Развиваемое тепло.	
		Твердое.	Въ растворѣ.			Твердое.	Въ растворѣ.
K, 1/2 O, 1/2 H ₂ O	56,1	+69,8	+82,3	Fe, O	72	68,2	—
K, H, O,		+104,3	+116,8	Fe ₂ , O ₃	160	191,2	—
Na, 1/2 O, 1/2 N ₂ O	40	+67,8	+77,6	Zn, O	81	+85,4	—
Na, H, O		+102,3	+112,1	Zn, O, H ₂ O	99	+82,6	—
Li, 1/2 O, 1/2 H ₂ O	24	—	+83,3	Cd, O	128	+65,6	—
Li, H, O		—	+117,8	Pb, O	223	+50,2	—
N, H ₂ , H ₂ O	85	—	+35,2	Tl ₂ , O	424	42,2	+39,2
N, H ₂ , O		—	+104,2	Tl ₂ , O, H ₂ O	442	45,4	+39,2
Mg, O, H ₂ O	58	+149,0	—	Cu ₂ , O	142,8	+40,8	—
Mg, H ₂ , O ₂		+218,0	—	Cu, O	79,4	+37,2	—
Al, 1 1/2 O, 1 1/2 H ₂ O	78,4	+194,4	—	Hg ₂ , O	416	+42,2	—
Mn, O	71	+94,8	—	Hg, O	216	+30,6	—
Mn, O ₂	87	+116,2	—	Ag ₂ , O	232	+6,0	—
Mn ₂ , O ₇ , H ₂ O	240	—	178,0				

VII. Образование галоидных соединений металлов по Томсону.

Составная часть.	Молекулы.	Развиваемое тепло.		Составная часть.	Молекулы.	Развиваемое тепло.	
		Твердое.	Въ растворѣ.			Твердое.	Въ растворѣ.
K, Cl	74,6	+105,6	+101,2	K, Br	119,1	+95,0	+89,9
Na, Cl	58,5	+97,7	+96,8	K, J	166,6	+79,8	+74,4
Si, Cl	42,5	+93,8	+102,2	Pb, Br ₂	367	+64,4	—
Mg, Cl ₂	95	+151,0	+187,0	Pb, J ₂	461	+39,6	—
Al, Cl ₃	132,9	+160,9	+237,8	Cu, Br	143,4	+25,0	—
Mn, Cl ₂	126	+112,0	+128,0	Cu, J	190,4	+16,3	—
Fe, Cl ₃	127	+82,0	+100,0	Cu, Br ₂	223,4	+40,8	—
Fe, Cl ₂	161,5	+96,0	+127,7	Hg, Br	280	+32,1	—
Zn, Cl ₂	136	+97,2	+112,8	Hg, J	327	+24,2	—
Cd, Cl ₂	183	+93,2	+96,5	Hg, Br ₂	360	+50,6	—
Pb, Cl ₂	278	+82,8	+89,6	Hg, J ₂	454	+34,4	—
Tl, Cl	239,5	+48,6	+38,5	Ag, Br	188	+22,7	—
Cu, Cl	98,9	+32,9	—	Ag, J	235	+13,8	—
Cu, Cl ₂	134,4	+51,6	+62,6	K, CN	65,1	+86,7	+83,9
Hg, Cl	235,5	+41,3	—	Hg, (CN) ₂	252	+61,6	+58,6
Hg, Cl ₂	271	+63,2	+59,8	Ag, CN	134	+22,4	—
Ag, Cl	143,5	+29,4	—	—	—	—	—

VIII. Образование главнѣйшихъ твердыхъ солей кислородныхъ кислотъ по Бертело; числа отнесены въ ихъ дѣйствительному состоянію.

Азотнокислыя соли	N, O ₃ , K	+ 97,0
	N, O ₃ , Na	+ 88,6
	N ₂ , O ₃ , H ₄	+ 80,7
	2N, 2O ₃ +Pb	+ 61,4
	N, O ₃ , Ag	+ 6,5
Сѣрнокислыя соли	S, O ₄ , K ₂	+350,8
	S, O ₄ , Na ₂	+335,0
	S, O ₄ , Mg	+309,0
	S, O ₄ , Mn	+256,2
	S, O ₄ , Pb	+222,6
	S, O ₄ , Zn	+242,0
	S, O ₄ , Cu	+191,4
	S, O ₄ , Ag ₂	+136,4
	S ₂ , O ₃ , K ₂	+274,8
	S, O ₃ , K ₂	+277,8
Сѣрноватистокислый калий Углекислыя соли } Углеродъ = алмазу } Муравьинокислая соль То же Уксуснокислая соль То же Щавелевокислая соль То же	S, O ₃ , Na ₂	+369,6
	C, H, K, O ₂	+155,1
	C, H, Na, O ₂	+150,6
	C ₂ , H ₂ , K, O ₂	+174,2
	C ₂ , H ₂ , Na, O ₂	+168,6
	C ₂ , K ₂ , O ₄	+323,6
	C ₂ , Na ₂ , O ₄	+313,8

Названія.	Составныя части.	Развиваемое тепло.
Валеріановая кислота	C_5, H_{10}, O_2	+158,0
Маргариновая кислота жидкая	C_{16}, H_{32}, O_2	+223,0
Щавелевая кислота твердая	C_2, H_2, O_4	+197,0
Олевиъ	C_{37}, H_{104}, O_6	+228,0*
Хлористый этиль газообразный	C_2, H_2, Cl	+28,0*
» » жидкій		+34,4*
Иодистый этиль газообразн. J=газооб. }	C_2, H_2, J	+7,0*
» » жидкій (J=тверд.)		+12,7*
Хлористый амилъ жидкій	C_5, H_{11}, Cl	+50,0
Бромистый амилъ	C_5, H_{11}, Br	+34,0
Иодистый амилъ	C_5, H_{11}, J	+19,5
Азотнокислый эфиръ	C_2, H_2, N, O_3	+30,7
Хлористый ацетилъ жидкій	C_2, H_3, Cl, O	+63,5
Бромистый ацетилъ	C_2, H_3, Br, O	+53,6
Иодистый ацетилъ	C_2, H_3, J, O	+39,0
Оксамидъ	C_2, H_4, N_2, O_2	+169,0

Х. Образование главнѣйшихъ солей посредствомъ разжиженныхъ кислотъ (1 эквивалентъ кислоты растворенъ въ 2 или 4 литрахъ воды при 15°), по Бертелло и Томсону.

Названія.	Солнцая кисл. $2HCl$ 2 экв. = 21.	Азотная кисл. $2NO_3H$ 2 экв. = 21.	Уксусная кисл. $2C_2H_4O_2$ 2 экв. = 21.	Муравьиная к. $2CH_3O_2$ 2 экв. = 21.	Щавелевая к. $C_2H_4O_4$ 1 экв. = 41.	Сѣрная кисл. SO_4H_2 1 экв. = 41.	Сѣродородъ H_2S 1 экв. = 16 1.	Синильная к. $2CNH$ 2 экв. = 21.	Углекислота CO_2 1 экв. = 301.
Ѣдкій натръ 1)	27,4	27,4	26,6	26,8	28,6	31,7	7,7	5,8	20,4
Ѣдкое кали	27,4	27,6	26,6	26,8	28,6	31,4	7,7	6,0	20,2
Аммиакъ	24,8	25,0	24,0	23,8	25,4	29,0	6,2	2,6	10,6
Ѣдкая известь 2)	28,0	27,8	26,8	27,0	37,0 ³⁾	31,2	7,8	—	19,6 ³⁾
Ѣдкій баритъ 4)	27,7	27,8	26,8	27,0	33,4	36,8	—	—	22,2
Ѣдкій стронцианъ 5)	28,0	27,8	26,6	27,0	35,2	30,8	—	—	21,0 ⁶⁾
Ѣдкая магнезія 3)	27,6 ⁷⁾	27,6 ⁷⁾	—	—	—	31,2	—	—	18,0
Окись марганца 3)	23,6	23,4	22,6 ⁷⁾	21,4	28,6	27,0	10,2 ³⁾	—	13,6 ⁶⁾
Окись желѣза	21,4	—	19,8	—	—	25,0	14,6	—	10,0
Окись цинка	19,6	19,6	17,8	13,2	25,0	23,4	19,2	—	10,0
Окись олова	{ 15,4 ⁸⁾ 21,4 ⁹⁾	15,4	13,0	13,2	25,6	21,4 ³⁾	26,6	—	13,4
Окись мѣди	15,0 ⁷⁾	15,0	12,4	—	—	18,4	31,6	—	4,8
Окись ртути	18,9	—	—	—	—	—	48,7	31,0	—
Окись серебра	{ — 41,2 ³⁾	10,4	9,4	—	25,8	14,4	55,8	41,8 ³⁾	13,8
Глиноземъ 9)	18,6	—	—	—	—	21,0	—	—	—
Окись желѣза	11,8	11,8	9,0	—	—	11,4	—	—	—

1) 1 экв. = 21. — 2) 1 экв. = 251. — 3) осадокъ. — 4) 1 экв. = 61. — 5) 1 экв. = 101. — 6) кристаллическій. — 7) 1 экв. = 41. 8) очень слабый растворъ. — 9) гидратъ.

XI. Образование щелочных солей многоосновных кислот по Бертело и Томсону (1 экв. основания растворенъ въ 21 воды и каждый объемъ кислоты разбавленъ однимъ объемомъ воды при 15°).

Названія кислотъ.	NaOH	KOH	NH ₃	1/2Ba(OH) ₂
Сѣрная кислота	1NaOH 14,7	14,6	13,6	—
SO ₃ H ₂	2NaOH 31,7	31,4	29,0	—
Щавелевая кислота	1NaOH 13,8	13,8	—	—
C ₂ O ₄ H ₂	2NaOH 28,6	28,6	25,4	—
Винная кислота	1NaOH 12,9	—	—	—
C ₄ O ₆ H ₆	2NaOH 25,9	—	—	—
Углекислота (водная)	1NaOH 11,0	11,1	9,7	—
CO ₂	2NaOH 20,2	20,4	12,4 до 10,6 ¹⁾	—
Борная кислота (ангидридъ) B ₂ O ₃	1NaOH 11,6	—	8,9	—
	2NaOH 19,8 ¹⁾	—	11,6	—
Лимонная кислота C ₆ H ₈ O ₇	1NaOH 12,6	—	11,2	13,4
	2NaOH 12,8		11,2	
	3NaOH 13,2		11,5	
	4NaOH 8 до 0 ¹⁾		—	
Фосфорная кислота PO ₄ H ₃	1NaOH 14,7	—	13,5	—
	2NaOH 11,6		12,8 или 9,3 ²⁾	
	3NaOH 7,3		6,8 или 0,2	
	4NaOH 1,6		—	
Йодная кислота JO ₄ H, 2H ₂ O	—	1KOH 15,5	—	—
	—	2KOH 12,4	—	—
	—	3KOH 3,1	—	—
	—	4.—5KOH 3, 1	—	—

¹⁾ Измѣняется, смотря по концентраціи и по излишку щелочи.

²⁾ 12,8 сначала, потомъ 9,3 вслѣдствіе свободнаго разложенія растворенной соли, также 6,8 или 0,2 для 2, NH₃. Прим. автора.

XII. Образование эфировъ и спиртовъ въ ихъ дѣйствительномъ состояніи изъ углеводовъ по Бертело.

Названія.	Составныя части.	Формулы соединеній.	Развиваемое тепло	
			углеводородъ жидкій.	углевод. газообр.
Этиловый спиртъ	C ₂ H ₄ , H ₂ O газообр.	C ₂ H ₅ (HO) } газообр.	—	+16,9
	C ₂ H ₄ , H ₂ O жидкій	C ₂ H ₅ HO } жидкій	—	+26,5
Изопропиловый спиртъ	C ₃ H ₆ , H ₂ O газообр.	C ₃ H ₇ HO } разжижен.	—	+16,9
	C ₃ H ₆ , H ₂ O жидкій	C ₃ H ₇ HO } жидкій	—	+19,4
Преращеніе въ нормальный Пропилов. спиртъ	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₇ HO } жидкій	—	+26,1
		C ₃ H ₇ HO } разбавлен.	—	+16,5
			—	+20,0
		C ₃ H ₇ HO	—	+ 0

Названія.	Составныя части.	Формулы соединений.	Развиваемое тепло	
			углеводородъ жидкій.	углевод. газообр.
Этиловый эфиръ	C_2H_4, C_2H_6O газообр.	$C_2H_5(C_2H_5O)$ газообр.	—	+19,4
	C_2H_4, C_2H_6O жидкій	$C_2H_5C_2H_5O$ жидкій растворен. въ водѣ	—	+16,1
Хлористый амилъ	C_5H_{10}, HCl	C_5H_{10}, HCl	+17,6	+22,9
Бромистый амилъ	C_5H_{10}, HBr	C_5H_{10}, HBr	+15,2	+20,5
Иодистый амилъ	C_5H_{10}, HI	C_5H_{10}, HI	+14,8	+20,0
Двубромэтиленъ	C_2H_4, Br_2 жидкій	C_2H_4, Br_2	—	+29,3
	C_2H_4, Br_2 газообр.	C_2H_4, Br_2	—	+36,5
Уксуснокислый эфиръ	$C_2H_4, C_2H_4O_2$ жидк.	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	—	+14,9
	$C_2H_4, C_2H_4O_2$ газообр.	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	—	+21,0
Сѣраокисл. эфиръ	C_2H_4, SO_2H_2 (чистый)	$C_2H_5(SO_2H)$ слаб. раст.	—	+31,6
	C_2H_4, SO_2H_2 (разбавл.)	$C_2H_5(SO_2H)$ »	—	+14,7
Сѣраокислый пропилъ	C_3H_6, SO_2H_2 (чистый)	$C_3H_7(SO_2H)$ »	—	+33,6
	C_3H_6, SO_2H_2 (разбавл.)	$C_3H_7(SO_2H)$ »	—	+16,7
Изэтиловая кислота	C_2H_4, SO_2H_2O	$C_2H_4, H_2O(SO_2)$	—	+53,3
	C_2H_4, SO_2H_2 (разбавл.)	$C_2H_4, H_2O(SO_2)$	—	+16,0
	C_2H_6, SO_3	$C_2H_4, H_2O(SO_3)$	+36,41)	+46,21)
Сульфобензоловая кислота	C_6H_6, SO_3	C_6H_6, SO_3 разбавл.	+34,7	+41,9
	C_6H_6, SO_2H_2 (разбавл.)	C_6H_6, SO_3 »	-2,6	+3,6
Сульфотолуоловая кислота	C_7H_8, SO_3	C_7H_8, SO_3 »	+35,9	—
	C_7H_8, SO_2H_2 (разбавл.)	C_7H_8, SO_3 »	-1,4	—
Сульфобензоловый натръ	$C_6H_6, SO_3, NaOH$	$C_6H_5NaSO_3$ тверд. +H ₂ O тверд.	+60,3	—
Сульфобензоловый баритъ	$2C_6H_6, 2SO_3, BaOH$	$(C_6H_5)_2Ba_2(SO_3)_2$ тверд. +2H ₂ O тверд.	+167,0	—
Сѣрнонатровый эфиръ	$C_2H_6O, SO_2H_2, NaOH$	$(C_2H_5)_2SO_4Na + 2H_2O$ тверд.	+40,61)	—
Сѣрнобаритовый эфиръ	$2C_2H_6O, 2SO_2H_2, Ba(OH)_2$	$(C_2H_5)_2BaSO_4 + 2H_2O$	+66,41)	—

1) Это соединеніе образовано не изъ углеводорода, но изъ спирта. Прим. авт.

XIII. Образованіе эфировъ изъ спиртовъ (составныя части и соединенія взяты въ такомъ состояніи, въ какомъ онѣ находятся при обыкновенной температурѣ) по Бертело.

Спиртъ+кислота=эфиру+вода; спиртъ+спиртъ=эфиру+вода.

Названія.	Формулы.	Развиваемое тепло	
		чистыя тѣла	тѣла, раствор. въ водѣ ¹⁾ .
Хлористый этилъ жидкій	C_2H_4, HCl	+3,4*	—
Иодистый этилъ	C_2H_4, HI	+6,0*	—
Уксуснокислый эфиръ	$C_2H_5, C_2H_3O_2$	-2,0	-1,3
Щавелевокислый эфиръ	$(C_2H_5)_2, C_2O_4$	-3,8	-3,3
Янтарная кислота (въ растворѣ)	$C_2H_4, C_2O_4H_2$	—	-3,6

Названія.	Формулы.	Развиваемое тепло	
		чистыя тѣла	тѣла, раствор. въ водѣ 1).
Щавелевокислый метиловый эфиръ . . .	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$	+ 1,6	— 2,4
Азотнокислый эфиръ	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3$	+ 6,2	— 2,6
Нитроглицеринъ (нерастворимъ) . . .	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$	+14,1	— 8,7
Нитроманнитъ (нерастворимъ) . . .	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_3)_6$	+23,4	—15,0
Этиловый эфиръ	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$	— 3	+ 0,5
Сѣрнокислый метиль	$\text{CH}_3(\text{SO}_3\text{H})$	+13,8 1)	— 5,1
Сѣрнокислый этиль	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	+14,7 1)	— 4,7
Изэтионовая кислота	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{SO}_3$	+16,0 1)	— 3,4
Сѣрнокислый пропиль	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	+15,9 1)	— 4,0
Сѣрнокислый изопропиль	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	+17,1 1)	— 3,3
Сѣрнокислый изобутиль	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	+17,6 1)	— 2,2
Сѣрнокислый амиль	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3\text{H}$	+19,5 1)	— 0,2
Сѣрнокислый глицеринъ	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	+15,2	— 3,2

1) Спирты и кислоты взяты въ чистомъ видѣ, кислые эфиры въ слабомъ растворѣ. —
 2) Относятся и къ составнымъ частямъ и къ соединеніямъ. *Прим. автора.*

XIV. Раствореніе въ водѣ безвредныхъ кислотъ и оснований.

Составныя части.	Соединенія.	Развиваемое тѣло.	Авторы.
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ твердый, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ жидк.	NO^3H	+ 1,2	Б.
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ жидкій, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ жидк.	NO_3H	+ 5,3	Б.
SO_3 твердый, H_2O жидкая	SO_4H_2 { жидкая кристаллич.	+20,4	Б.
		+21,2	Б.
$\frac{1}{2}\text{J}_2\text{O}_5$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	JO_3H кристал.	+ 1,3	Дт.
$\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$, $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	PO_4H_3 »	+16,9	Г.
$\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5$, $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	AsO_4H_3 »	+ 3,4	Т.
$\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ жидкая, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ жидкая . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ { жидкая кристалл.	+ 6,9	Б. и Л.
		+ 9,4	Б. и Л.
BaO , H_2O жидкая	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	+17,6	Б.
SrO , H_2O »	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	+17,2	Б.
CaO , H_2O »	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	+15,1	Б.
PbO , H_2O »	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	+ 2,4	Т.

XV. Образованіе алдегидовъ и органическихъ кислотъ посредствомъ окисленія по Бертело.

Названія.	Составныя части.	Соединеніе.	Развиваемое тепло.	Состояніе соединенія.
Изъ углеводовъ:				
Этиловый алдегидъ	C_2H_4 , O	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	{ +48,0 +54,0	газъ жидкость
Ортопропиловый алдегидъ	C_3H_6 , O	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	+72,5	»
Уксусная кислота	C_2H_4 , O ₂	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	{ +118,0 +124,0 +121,5	газъ жидкость твердое
Щавелевая кислота	C_2H_2 , O ₇	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	+261,0	»
Уксусная кислота	C_2H_2 , O, H_2O	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7$	{ +111,0 +113,5	жидкость твердое
Муравьиная кислота	CH_4 , O ₃	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	{ +140,0 +137,6	жидкость твердое

Названія.	Составныя части.	Соединеніе.	Развиваемое тепло.	Состояніе соединенія.
Изъ алдегидовъ:				
Уксусная кислота	C_2H_4O, O	$C_2H_4O_2$	$\begin{cases} +70,0 \\ +70,1 \end{cases}$	всѣ газообразныя въ дѣйствительномъ состоян.
Пропоновая кислота.	C_3H_6O, O	$C_3H_6O_7$	+74,0	
Изъ спиртовъ:				
Муравьиная кисл. жидкая.	CH_2O, O_2	CH_2O_2, H_2O	+100,0	—
Уксусная кислота жидкая.	C_2H_6O, O_2	$C_2H_4O_2, H_2O$	+111,0	—
Валерьяновая кисл. жидк.	$C_5H_{12}O, O,$	$C_5H_{10}O_2, H_2O$	+131,0	—
Маргариновая кисл. тверд.	$C_{16}H_{34}O, O_2,$	$C_{16}H_{32}O_2, H_2O$	+180,0	—
Щавелевая кислота тверд.	$\begin{cases} C_2H_6O, O_2 \\ C_2H_4O_2, O_2 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_4O_4, 2H_2O \\ C_2H_2O_4, H_2O \end{cases}$	$\begin{cases} +261,0 \\ +150,0 \end{cases}$	—

XVI. Различныя органическія соединенія по Бертело.

Названія.			Развиваемое тепло.
-----------	--	--	--------------------

Образованіе амидовъ изъ амміачныхъ солей.

Амидъ муравьиной кислоты . . .	$CHO_2NH_4 \dots \text{aq.}$	$CH_3NO \dots \text{aq.}$	— 1,0
Нитрилъ муравьиной кислоты . . .	$CHO_2NH_4 \dots \text{aq.}$	$CHN \dots \text{aq.}$	— 10,4
Синеродистовородородная кислота			
Оксамидъ	$C_2H_2O_4(NH_3)_2 \text{ крист.}$	$C_2H_4N_2O_4$ тверд.	— 2,4

Образованіе полимерныхъ соединеній.

Диамилень	$2C_9H_{19}$ { жидкость газъ }	$C_{10}H_{20}$ { жидкость газъ }	$\begin{cases} + 11,8 \\ + 22,3 \end{cases}$
Бензолъ	$3C_6H_6$	C_6H_6 газъ	+190,0

Образованіе хлорангидридовъ органическихъ кислотъ (В. и Z.).

Чистая кислота + HCl газообр. = хлорангидриду жидк + H₂O жид.

Хлористый ацетиль	—	C_2H_3ClO	— 5,5
Бромистый ацетиль	—	C_2H_3BrO	— 2,9
Иодистый ацетиль	—	C_2H_3IO	— 1,8
Хлористый бутириль	—	C_4H_7ClO	— 3,8
Бромистый бутириль	—	C_4H_7BrO	— 1,9
Хлористый валериль	—	C_5H_9ClO	— 2,5
Бромистый валериль	—	C_5H_9BrO	— 1,7

Весьма употребительно также слѣдующее сопоставленіе термическихъ данныхъ Томсона, которое ограничивается почти только неорганическими соединеніями и въ которомъ сгруппированы тепловыя величины для различныхъ соединеній отдѣльныхъ элементовъ. Выраженія, заключенныя въ скобки, обозначаютъ такія соединенія, которыя производятся изъ отдѣльныхъ составныхъ частей, отдѣленныхъ между собой запятой, выдавая доставленную теплоту. Знакъ *Aq.* обозначаетъ такое большое количество воды, что дальнѣйшая прибавка воды не вызываетъ болѣе никакихъ тепловыхъ измѣненій.

Изъ данныхъ этой таблицы можно вывести дальнѣйшее развитіе тепла, которое не приведено непосредственно. Если напр. на стр. 225 обозначено:

(K, Cl, Aq.) 101170

(K, Cl) 105610,

то отсюда слѣдуетъ

$KCl, Aq. \dots \dots \dots 101170 - 105610 = -444,$

т. е. при раствореніи хлористаго калия поглощается 444 кал. Ибо, если при образованіи раствора хлористаго калия изъ элементовъ освобождается на 444 кал. меньше, нежели при образованіи твердаго хлористаго калия, то растворъ, слѣдовательно, содержитъ 444 кал. больше, нежели твердая соль. Эти 444 кал. должны поэтому поглощаться при раствореніи твердой соли, т. е. теплота растворенія хлористаго калия = — 444 кал.

	Реакція.	Развитіе тепла.	Объясненія.	
В о д о р о д ъ.				
<i>Вода</i>	(H ₂ O)	68360		
	Теплота испаренія при 100°	— 9660	Реньо Бунзень	
<i>Перекись водо- рода</i>	Теплота плавленія	— 1440		
	(H ₂ O ₂ Aq.)	45290		
	(H ₂ O, O)	—23070		
	(H ₂ O ₂ Aq, H ₂)	91430		
Х л о р ъ.				
<i>Хлорновати- стая кислота.</i>	(Cl ₂ , O)	—18040	Газообразный ангидридъ. Теплота поглощенія.	
	(Cl ₂ O, Aq.)	+ 9440		
	(Cl ₂ , O, Aq.)	— 8600		
	(Cl, O, H, Aq.)	+29880		
	(ClOHAq, NaOHAq)	+ 9980		
<i>Хлорноватая кислота.</i>	(2NaOHAq, Cl ₂ O)	+11360	Нейтрализація.	
	(Cl ₂ , O ₅ , Aq)	—20480		
	(Cl, O ₃ , H, Aq)	+23940		
	(KOHAq, ClO ₃ HAq)	+13760		
	(KCl, O ₃)	— 9770		
<i>Хлористоводо- родная кис- лота.</i>	(K, Cl, O ₃)	+95840	Образованіе ангидр. въ водномъ растворѣ.	
	(KClO ₃ , Aq)	—10040		
	(HClAq, O ₂)	—15380	Теплота нейтрализація.	
	(KClAq, O ₃)	—15370		
	(Cl, H)	+22000		
<i>Хлористоводо- родная кис- лота.</i>	(ClH, Aq)	17320	Кристал. ClO ₃ K. Теплота растворенія. Окись HCl въ водн. растворѣ. Окись KCl въ водн. растворѣ. Газообразная кислота. Теплота поглощенія.	
	(Cl, H, Aq)	39220		
	(ClHAq, KOHAq)	13750		
Б р о м ъ.				
<i>Бромоватая кислота.</i>	(Br ₂ , O ₅ , Aq)	—43520	Образованіе ангидр. въ вод. раст. Образов. раств. кислоты изъ элем.	
	(Br, O ₃ , H, Aq)	—12420		
	<i>Бромистый во- дородъ.</i>	(BrHAq, O ₃)	—15960	Теплота окисленія HBr. Теплота нейтрализація.
(KOHAq, BrO ₃ HAq)		+13750		
(Br ₂ , Aq)		1080	Теплота растворенія брома.	
(BrHAq, O ₃)		—15960		
(Br, H)		+ 8440		
<i>Бромистый во- дородъ.</i>	(Br, H, Aq)	19940	Газообразная кислота.	
	(Br, H, Aq)	28380		
	(BrHAq, KOHAq)	13750		
И о д ъ.				
<i>Иодноватая ки- слота.</i>	(J ₂ , O ₃)	+ 44860	Образованіе ангидрида изъ эле- ментовъ.	
	(J ₂ , O ₅ , Aq)	+ 43070		
	(J ₂ O ₅ , Aq)	— 1790	Тоже въ водномъ растворѣ. Скрытая теплота раствора.	
	(J, O ₃ , H)	+ 57880		
	(J, O ₃ , H, Aq)	— 55710	Образованіе кислоты изъ элемент. Тоже въ водномъ растворѣ.	
	(JO ₅ H, Aq)	— 2170		
	<i>Иодная кисло- та.</i>	(J ₂ O ₅ , H ₂ O)	+ 2540	Скрытая теплота въ растворѣ. Образованіе гидрата изъ ангидр.
		(JHAq, O ₃)	+ 42540	
		(KOHAq, JO ₃ , HAq)	+ 13810	Окисленія HJ Теплота нейтрализація.
		(J, O ₅ , H ₃)	+185780	
(JO ₅ H ₆ , Aq)		— 1380	Образованіе ангидр. изъ элемент. Скрытая теплота растворенія.	
(J, O ₆ , H ₃ , Aq)		+184400		
<i>Иодная кисло- та.</i>		(J, O ₄ , H, Aq)	+ 47680	Гидратъ въ водномъ растворѣ. Гидратъ изъ элементовъ.
		(JHAq, O ₄)	+ 34510	
	(JO ₆ H ₅ Aq, KOHAq)	+ 5150	Окисленія HJAq. Нейтрализація.	
	(JO ₆ H ₅ Aq, 2KOHAq)	+ 26590		

	Названія.	Развитіе тепла.	Объясненія.
Иодистый водо- родъ.	(H, J)	— 6040	Газообразная кислота.
	(HJ, Aq)	19210	
	(H, J, Aq)	13170	
	(HJAq, KOHAq)	13680	

С ъ р а.

Сѣрнистая кислота.	(SO ₁ , Aq)	7700	Газообразная кислота.	
	(SO ₂ , Aq)	1500		
	(S, O ₂)	71070	Сгущенная кислота. Фавръ и Зильберманъ	
	(S, O ₂ , Aq)	78770		
	(SO ₂ Aq, 2NaOHAq)	28970	SO ₃ жидкій ангидридъ.	
	(SO ₂ O)	32160		
	(SO ₂ , O, Aq)	71330		
	(SO ₂ Aq, O)	63630		
	Сѣрная кисло- та.	(SO ₂ , H ₂ , O ₂)	121840	SO ₄ H ₂ жидкій гидратъ.
		(SO ₃ , H ₂ O)	21320	
(SO ₄ H ₂ , Aq)		17850	Жидкій ангидридъ.	
(SO ₃ , Aq)		39170		
(S, O ₃)		103230		
(S, O ₄ , H ₂)		192910		
(S, O ₄ , H ₂ , Aq)		210760	Когда образуется S ₂ O ₃ Aq { Когда (S, O ₂)=71070 кал.	
(SO ₃ Aq, 2NaOHAq)		31380		
(2SO ₂ , O, Aq)		68950		
(2SO ₂ Aq, O)		53550		
Сѣрноватая кислота.	(SO ₃ Aq, SO ₂ Aq)	— 10080	Когда образуется S ₂ O ₃ Aq { Когда (S, O ₂)=71070 кал.	
	(S ₂ , O ₃ , Aq)	211090		
	(S ₂ , O ₆ , H ₂ , Aq)	279450		
	(S ₂ O ₃ Aq, 2NaOHAq)	27070		
	(SO ₂ , S, Aq)	— 1570		
Сѣрновати- стая кислота.	(SO ₂ Aq, S)	— 9270	Когда (S, O ₂)=71070 кал.	
	(S ₂ O ₂ Aq, O ₄)	215300		
	(S ₂ , O ₂ , Aq)	69500		
	(S ₂ , O ₃ , H ₂ Aq)	137860		
	(2SO ₃ , O, S ₂ , Aq)	62820		
Тетратионовая кислота.	(2SO ₃ Aq, O, S ₂)	47420	Когда (S, O ₂)=71070 кал.	
	(S ₄ , O ₆ , Aq)	204960		
	(S ₄ , O ₆ , H ₂ , Aq)	273320		
	(S ₄ , H ₂)	4510		
Сѣрводородъ.	(SH ₂ , Aq)	4750		
	(S, H ₂ , Aq)	9260		
	(SH ₂ Aq, NaOHAq)	7740		

С е л е н ь.

Селенистая кислота.	(Se, O ₂)	57710	Кристаллич. ангидридъ.
	(SeO ₂ , Aq)	— 920	
	(Se, O ₂ , Aq)	56790	
	(SeO ₂ Aq, 2NaHOAq)	27020	
Селеновая ки- слота.	(Se, O ₃ , Aq)	77240	
	(SeO ₂ , O, Aq)	19530	
	(SeO ₂ Aq, O)	20450	
	(SeO ₃ Aq, 2NaOHAq)	30390	

	Реакція.	Развязіе тепла.	Обьясненія.
--	----------	--------------------	-------------

Т е л л у р ь.

Теллуристая кислота	{	(Te, O ₂ , H ₂ O)	81190
		(Te O ₂ , Ag, O)	25850
Теллуровая кислота	{	(Te, O ₃ , Aq)	107040

А з о т ь.

Аммиакъ	{	(N, H ₃)	26710	Аммиачный газъ
		(NH ₃ , Aq)	8440	
		(N, H ₃ , Aq)	35150	
		(NH ₃ , Ag, HCl ₂ Aq)	12270	
		(NH ₃ , Ag, H ₂ S Aq)	6190	
		(N, H ₄ , Cl, Aq)	86740	
		(N, H ₄ , Br, Aq)	75800	
		(N, H ₄ , J, Aq)	60580	
		(N, H ₃ , S, Aq)	50600	
		(N, H ₄ , Cl)	90620	
		(N, H ₄ , Br)	80180	
		(N, H ₄ , J)	64130	
		(NH ₃ , HCl)	41910	
		(NH ₃ , HBr)	45030	
(NH ₃ , HJ)	43460			
Закись азота	{	(N ₂ , O)	-18320	Кристаллич. соли, полученные изъ газообразныхъ составныхъ частей.
		(NO, O)	+19570	
Азотноватая окись	{	(NO ₂ , Aq)	7750	
		(2NO ₂ , Aq, O)	18300	
Азотная кисл.	{	(N ₂ O ₂ , O ₃ , Aq)	72940	
		(NO ₂ , O, H, Aq)	51080	
Газообразный продуктъ.	{			

У г л е р о д ь

Угольный ан- гидридъ и окись угле- рода.	{	(CO, O)	66810	Фавръ и Зильберманъ для дре- веснаго угля.
		(CO ₂ , Aq)	5880	
		(CO, O, Aq)	72690	
		(C, O ₂)	96960	
		(C, O)	30150	
		(CH ₄ , O ₄)	4.52480	
Болотный газъ этиленъ и ацетиленъ	{	(C ₂ H ₄ , O ₆)	6.55800	
		(C ₂ H ₂ , O ₃)	5.62110	
		(C, H ₄)	23760	
		(C ₂ , H ₄)	-4160	
		(C ₂ , H ₂)	-58260	

	Реакція.	Развитіе тепла.	Объясненія.
--	----------	--------------------	-------------

Ф о с ф о р ь.

<i>Фосфорная кислота</i>	(P, O ₁ , H ₃)	+302600	Кристал. кислота.
	(P, O ₄ , H ₃ , Aq)	+300080	Расплавлен. кислота.
	(PO ₄ H ₃ , Aq)	+305290	Растворенная кисл.
<i>Фосфорновати- стая кисл.</i>	(P, O ₂ , H ₃)	{ +2690	Кристал. кисл. } теплота
	(P, O ₂ , H ₃ , Aq)	{ +5210	
	(PO ₂ H ₃ , Aq)	{ +139970	Кристал. кисл.
	(P, O ₃ , H ₃)	{ +137660	Расплав. кисл.
<i>Фосфористая кислота</i>	(P, O ₃ , H ₃ , Aq)	+139800	Раствор. кисл.
	(PO ₂ H ₃ , Aq)	{ -170	Кристал. кисл. } теплота
	(P, O ₃ , H ₃)	{ +2140	
	(P, O ₃ , H ₃)	227700	Кристал. кисл.
	(P, O ₃ , H ₃ , Aq)	224630	Расплав. кисл.
(PO ₃ H ₃ , Aq)	227570	Раствор. кисл.	
		{ -130	Кристал. кисл. } теплота
		{ +2940	Расплав. кисл. } раствор.

М ы ш ь я к ь.

<i>Мышьяковая кислота</i>	(As ₂ , O ₃)	+219400	Ангидридъ.
	(As ₂ , O ₃ , 2H ₂ O)	+4710	} Гидратъ.
	(As ₂ O ₃ , 3H ₂ O)	+6800	
	(As ₂ , O ₃ , Aq)	+225400	} Раствор. кисл.
	(As, O ₄ , H ₃ , Aq)	+215240	
	(As ₂ O ₃ , Aq, O ₂)	+78360	
	<i>Мышьяковис- тая кисл.</i>	(As ₂ O ₃ , Aq)	+6000
(AsO ₄ H ₃ , Aq)		-400	
(As ₂ O ₃ , H ₄ , Aq)		+1300	
(As ₂ , O ₃)		+154590	Ангидридъ.
(As ₂ , O ₃ , Aq)		+147040	Раствор. кислота.
	(As ₂ O ₃ , Aq)	-7550	

Л и т і й.

<i>Водные рас- творы</i>	(Li, O, H, Aq)	117440	Гидратъ.
	(Li ₂ , O, Aq)	166520	Окисъ.
	(Li ₂ O, SO ₃ , Aq)	197810	Сульфосоедин.
<i>Твердая соль</i>	(Li, Cl, Aq)	102250	Хлорист. соедин.
	(Li, Cl, Aq)	8440	Теплота раствор.
	(Li, Cl)	93810	Безводная соль.

Н а т р і й.

<i>Водные раств.</i>	(Na, O, H)	102030	Гидратъ.
	(Na, O, H, Aq)	111810	Гидратъ.
	(Na, S, H, Aq)	60450	Сульфгидратъ.
	(Na ₂ , O, Aq)	155260	Окисъ натрія.
	(Na ₂ , O, SO ₃ , Aq)	186640	Сульфосоедин.
	(Na, O, Cl, Aq)	83310	Хлорноватист. соль.
	(Na, Cl, Aq)	96510	Хлорист. соед.
	(Na, Br, Aq)	85580	Бромист. соед.
<i>Кристалличе- ческія соли</i>	(Na, J, Aq)	70300	Иодист. соед.
	(Na, Cl)	97690	Хлорист. соед.
	(Na, Br)	85730	Бромист. соед.
	(Na, J)	69080	Иодистое соед.

	Реакція.	Развитіе тепла.	Объясненія.	
К а л і й.				
Водные рас- творы	(K, O, H)	104000	Гидратъ.	
	(K, O, H, Aq)	116460	Гидратъ.	
	(K, S, H, Aq)	65100	Сульфгидратъ.	
	(K ₂ , O, Aq)	164560	Окись.	
	(K ₂ , O, SO ₃ Aq)	195850	Сѣрнокисл. соль.	
	(K, O ₃ , Cl, Aq)	85800	Хлорноватая соль.	
	(K, Cl, Aq)	111170	Хлористая соль.	
Кристал. соли	(K, Br, Aq)	90230	Бромист. соль.	
	(K, J, Aq)	75020	Иодист. соль.	
	(K, O ₃ , Cl)	95840	Хлорноватая соль.	
	(K, Cl)	105610	Хлористая.	
	(K, Br)	95310	Бромистая.	
	(K, J)	80130	Иодистая.	
Амміакъ, аммоній.				
Газъ	(N, H ₃)	26710	Амміач. газъ.	
Водные рас- творы	(N, H ₃ , Aq)	35150	Амміач. растворъ.	
	(N, H ₃ , O, H, Aq)	103510	Гидратъ.	
	(N, H ₄ , S, H, Aq)	50660	Сульфгидратъ.	
	(N, H ₄ , Cl, Aq)	86740	Хлористый ам.	
	(N, H ₄ , Br, Aq)	75800	Бромистый »	
	(N, H ₄ , J, Aq)	60580	Иодистый »	
Кристал. соли	(N, H ₄ , S, H)	53850	Сульфгидратъ.	
	(N, H ₄ , Cl)	90620	Хлорист. ам.	
	(N, H ₄ , Br)	80180	Бромист. »	
	(N, H ₄ , J)	64130	Иодистый »	
М а г н і й.				
Твердыя тѣла	(Mg, O, H ₂ O)	148960	Гидратъ окиси.	
	(Mg, O ₂ , H ₂)	217320	Гидратъ.	
Растворы	(Mg, Cl ₂)	151010	Хлорист. соль.	
	(Mg, Cl ₂ , Aq)	35920	Теплота раствор.	
	(Mg, Cl ₂ , Aq)	186930	Хлорист. соль.	
	(Mg, O, SO ₃ Aq)	180180	Сѣрнокислая соль.	
А л ю м и н і й.				
Твердыя тѣла	(Al ₂ , O ₃ , 3H ₂ O)	388800		
	(Al, O ₃ , H ₂)	296940		
	(Al ₂ , Cl ₆)	321870		
	(Al ₂ , Cl ₆ Aq)	153690		
	(Al ₂ , Cl ₆ , Aq)	475560		
	(Al ₂ , O ₃ , 3SO ₃ Aq)	451770		
	Твердыя тѣла	(Hg ₂ , O)	42200	Записъ.
(Hg, O)		30660	Окись.	
(Hg ₂ , Cl ₂)		82550	Хлористая.	
(Hg ₂ , Br ₂)		68290	Бромистая.	
(Hg ₂ , J ₂)		48440	Иодистая.	
(Hg, Cl ₂)		63160	Хлорная.	
(Hg, Br ₂)		50550	Бромная.	
(Hg, J ₂)		34310	Иодная.	
Водные рас- творы		(Hg, Br ₃ , K ₂)	242400	
		(Hg ₂ O, 3NO ₃ HAq)	5790	Нейтрализация.
	(Hg ₂ , O, 3NO ₃ HAq)	47990	Окисленіе.	

	Р е а к ц и я .	Развитіе тепла.	О б ъ я с н е н і я .
Водные рас- творы	(HgCl ₂ , Aq)	—3300	} Теплота раств.
	(HgBr ₂ K ₂ , Aq)	—9750	
	(HgCl ₂ , K ₂ Cl ₂ Aq)	—1380	} Растворъ галлоид. соедин. ртути въ растворѣ галлоид. соедин. калія.
	(HgBr ₂ , K ₂ Br ₂ Aq)	+1640	
	(HgJ ₂ , K ₂ J ₂ Aq)	+3450	
	(Hg, Cl ₂ , Aq)	59860	
	(HgO ₂ , Cl ₂ H ₂ Aq)	18920	Нейтрализація.

М е р г а н е ц ъ .

Твердыя тѣла	(Mn, Cl ₂)	111940	Безводное хлористое соед.
	(Mn, O, H ₂ O)	94770	Гидратъ закиси.
	(Mn, O ₂ , H ₂ O)	116280	Гидратъ перекиси.
	(Mn ₂ , O ₃ , K ₂)	389650	Марганцовокис. калий.
	(Mn, O ₂ , SO ₂ , 4H ₂ O)	190810	} Кристал. сѣрнокислое соедин.
(Mn, O ₂ , SO ₂ , 5H ₂ O)	192540		
Растворы	(Mn Cl ₂ , Aq)	16010	} Теплота раствор.
	(Mn SO ₄ , 4H ₂ O, Aq)	1770	
	(Mn SO ₄ , 5H ₂ O, Aq)	40	} Теплота насыщ. гидрата за- киси.
	(Mn ₂ O ₃ K, Aq)	—20790	
	(Mn [OH] ₂ , SO ₃ Aq)	26480	} Сѣрнок. въ водн. раств.
	(Mn [OH] ₂ , H ₂ Cl ₂ Aq)	22950	
	(Mn, O, SO ₃ Aq)	121250	} Хлористое соед.
	(Mn, Cl ₂ , Aq)	128000	
	(2Mn [OH] ₂ , O ₃ , 2KONaAq)	14760	
	(2Mn [OH] ₂ , O ₃ , 2KONaAq)	—28260	

Ц и н к ъ .

Твердыя тѣла	(Zn, O)	85430	Окись цинка.
	(Zn, O, H ₂ O)	82680	Гидратъ окиси цинка.
	(Zn, Cl ₂)	97210	Хлорист. цинкъ
	(Zn, O ₂ , SO ₂ , 7H ₂ O)	181660	Сѣрнокисл. цинкъ.
Растворы	(Zn Cl ₂ , Aq)	15630	} Теплота раствор.
	(Zn SO ₄ , 7H ₂ O, Aq)	—4240	
	(Zn, Cl ₂ , Aq)	112840	} Хлористый ц. въ водн. раств. Сѣрнокисл. ц. въ водн. раств.
	(Zn, O, SO ₃ , Aq)	106090	
	(Zn O, SO ₃ , Aq)	20660	} Насыщеніе ангидрида.
	(Zn [OH] ₂ , SO ₃ Aq)	23410	
	(Zn [OH] ₂ , 2HCl Aq)	19880	} Насыщеніе гидрата.
	(Zn [OH] ₂ , 2C ₂ H ₄ O ₂ Aq)	18030	

К а д м і й .

Твердыя тѣла	(Cd, Cl ₂)	93240	Безводный хлорист. кад.
	(Cd, O, H ₂ O)	65680	Гидратъ окиса.
	(Cd, O ₂ , SO ₂ , ⁸ / ₃ H ₂ O)	158290	Кристал. сѣрнок. кад.
Растворы	(CdCl ₂ , Aq)	3010	} Теплота раствор.
	(CdSO ₄ , ⁸ / ₃ Ag, Aq)	2540	
	(Cd, Cl ₂ , Aq)	96250	} Хлорист. и сѣрнок. въ водномъ раств.
	(Cd, O, SO ₃ Aq)	89500	
	(Cd [OH] ₂ , SO ₃ Aq)	23820	} Теплота насыщ. соедин.
	(Cd [OH] ₂ , H ₂ Cl ₂ Aq)	20290	
	(Cd [OH] ₂ , N ₂ O ₅ Aq)	20320	} Теплота насыщ. соедин.
	(Cd [OH] ₂ , S ₂ O ₃ Aq)	20360	

Реакція.	Развитіе тепла.	Обьясненія.
----------	--------------------	-------------

Ж е л ѣ з о.

(Fe, Cl ₂)	82050	} Образование хлор. соед. изъ элемент.
(Fe ₂ , Cl ₆)	192060	
(2FeCl ₂ , Cl ₂)	27960	} Шестихлорист. изъ двухлор.
(Fe, O, H ₂ O)	68280	
(Fe ₂ , O ₃ , 3H ₂ O)	191130	} Образование гидрата изъ элемент.
(2Fe[OH] ₂ , O)	54570	
(FeCl ₂ , Aq)	17900	} Окисленіе гидрата закиси.
(Fe ₂ Cl ₆ , Aq)	63360	
(FeSO ₄ , 7H ₂ O, Aq)	—4510	} Теплота растворенія обонхъ—хлористой и сѣрнокислой закиси.
(Fe[OH] ₃ , SO ₃ Aq)	24920	
(Fe[OH] ₂ , 2HClAq)	21390	} Теплота насыщенія.
(2Fe[OH] ₃ , 3SO ₃ Aq)	33750	
(2Fe[OH] ₃ , 6HClAq)	33450	} Теплота насыщенія гидрата окиси нѣ водномъ растворѣ.
(2Fe[OH] ₃ , N ₂ O ₅ Aq)	33600	
(2Fe[OH] ₃ , Cl ₂ O ₅ Aq)	31200	
(2Fe[OH] ₃ , 2C ₂ H ₄ O ₂ Aq)	23970	
(Fe, Cl, Aq)	99950	
(Fe ₂ , Cl ₆ , Aq)	255420	} Образование хлористыхъ соединеній въ водномъ растворѣ.
(Fe Cl ₃ Ag, Cl ₂)	55520	
(Fe, O, SO ₃ Aq)	93200	} Образование сѣрнокислыхъ въ водномъ растворѣ.
(Fe ₂ , O ₃ , 3SO ₃ Aq)	224880	

С в и н е ц ѣ.

(Pb, O)	50300	} Галогидныя соединенія свинца въ осадкѣ.
(Pb, Cl ₂)	82770	
(Pb, Br ₂)	64450	} Сѣрнокислый свинецъ въ осадкѣ.
(Pb, J ₂)	39670	
(Pb, O, SO ₂)	145130	} Хлористый и бромистый въ растворѣ.
(Pb, O ₂ , N ₂ O ₄)	109470	
(PbO, 2HCl)	56830	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(PbO, 2HBr)	65630	
(PbO, 2HJ)	69810	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(PbO, 2HClAq)	22190	
(PbO, 2HBrAq)	25750	} Хлористый и бромистый въ растворѣ.
(PbO, 2HJAq)	31390	
(PbO, SO ₃ Aq)	23500	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(PbO, N ₂ O ₅ Aq)	17770	
(PbO, 2HClAq)	15390	} Хлористый и бромистый въ растворѣ.
(PbO, 2HBrAq)	15710	
(PbO, 2C ₂ H ₄ O ₂ Aq)	15460	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(Pb, O, SO ₃ Aq)	73800	
(Pb, O, N ₂ O ₅ Aq)	68070	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(Pb, O, 2C ₂ H ₄ O ₂ Aq)	65760	
(Pb, Cl ₂ , Aq)	75970	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(Pb, Br ₂ , Aq)	54410	
(Pb, N ₂ O ₆ , Aq)	—7600	} Сѣрнокислый въ осадкѣ.
(Pb, Cl, Aq)	—6800	
(PbBr ₂ , Aq)	—10040	

Р е а к ц и я.	Разнигіе тепла.	Объясненія.
Т а л л и й.		
(Tl ₂ , O)	42240	Металль и кислородъ.
(Tl ₂ , O, 3H ₂ O)	45470	} Металль, кислородъ и вода.
(Tl ₂ , O ₂ , H ₂ O)	86010	
(Tl, Cl)	48580	} Металль, хлоръ, бромъ и іодъ.
(Tl, Br)	41295	
(Tl, J)	30180	
(Tl, O, H)	56915	Металль, кислородъ и водородъ.
(Tl, O, NO ₂)	60140	} Металль, кислородъ и кислот.
(Tl ₃ , O ₂ , SO ₂)	149900	
(Tl ₂ O, H ₂ O)	3230	Образованіе гидрата.
(Tl, O, H, Aq)	53760	} Закись въ растворѣ.
(Tl ₂ , O, Aq)	39160	
(Tl ₂ , O, N ₂ O ₃ Aq)	66540	} Соли изъ металла, кислор. и разбав. кис.
(Tl ₂ , O, SO ₃ Aq)	70290	
(Tl, Cl, Aq)	38480	
(Tl, Cl ₃ , Aq)	89000	} Растворъ галоидныхъ соедин.
(Tl, Br ₃ , Aq)	56180	
(Tl, J ₃ , Aq)	10550	} Ангидридъ } образованіе гидрата окиси. Гидратъ } Окисленіе воднаго раствора.
(Tl ₂ O, O ₂ , 3H ₂ O)	43770	
(TlOH, O, H ₂ O)	20270	
(TlOHAg, O,	23425	
(2TlOHAg, H ₂ SO ₄ Aq)	31130	} Осажденныя галоидныя соединенія.
(TlOHAg, HNO ₃ Aq)	13690	
(TlOHAg, HClAq)	13760	
(TlO ₃ H ₃ , 3HBrAq)	30570	
(TlOHAg, HClAq)	23860	
(TlOHAg, HBrAq)	27510	
(TlOHAg, HJAq)	31610	
(Tl ₂ O, 2HClAq)	44640	
(Tl ₂ O, 2HBrAq)	51940	
(Tl ₂ O, 2HJAq)	60140	
(Tl ₂ O, 2HCl)	79280	
(Tl ₂ O, 2HBr)	91820	
(Tl ₂ O, 2HJ)	98560	
(Tl ₂ O, Aq)	—3080	} Теплота растворенія.
(TlOH, Aq)	—3155	
(TlNO ₃ , Aq)	—9970	
(Tl ₂ SO ₄ , Aq)	—8280	
(TlCl, Aq)	—10100	
К о б а л ь т ь.		
(Co, Cl ₂)	76480	Безводный хлоруръ.
(Co, O, H ₂ O)	63400	} Гидратъ окиси, образованный изъ кисло- рода, воды и металла.
(Co ₂ , O ₃ , 3H ₂ O)	149300	
(Co, O ₂ SO ₂ , 7H ₂ O)	162970	Кристаллъ.
(2CoO ₂ H ₂ , O, H ₂ O)	22500	Окисленіе въ окись.
(2Co ₂ O ₆ H ₆ , O, H ₂ O)	—700	Дальнѣйшее окисленіе окисла.
(CoO ₂ H ₂ , 2HClAq)	21140	} Нейтрализаціонная кислота.
(CoO ₂ H ₂ SO ₃ Aq)	24670	
(CoCl ₂ , Aq)	18340	} Теплота изъ раствора безводнаго хлорюра и кристалл.
(CoSO ₄ , 7H ₂ O, Aq)	—3570	
(Co, Cl ₂ , Aq)	94820	} Образованіе хлорюра въ водномъ рас- творѣ..
(Co, O, SO ₃ Aq)	88070	

Р е а к ц і я .	Развитіе теплоты.	П о я с н е н і я .
-----------------	----------------------	---------------------

Н и к к е л ь .

(Ni, Cl ₂)	74530	Безводный хлорурь.
(Ni, O, H ₂ O)	60840	} и окись.
(Ni ₂ , O ₃ 3H ₂ O)	120380	
(Ni, O ₂ , SO ₂ , 7H ₂ O)	162530	Кристалл.
(2NiO ₂ H ₂ , O, H ₂ O)	—1300	Окисленіе въ окись.
(Ni ₂ O ₂ H ₂ , 2HClAq)	22580	} Нейтрализационная теплота.
(NiO ₂ H ₂ , SO ₃ Aq)	26110	
(NiCl ₂ , Aq)	19170	} Теплота изъ раствора безводнаго хлорюра и кристалл.
(NiSO ₄ , 7H ₂ O, {Aq)	—4250	
(Ni, Cl ₂ , Aq)	93700	} Образованіе хлоруромъ и въ водномъ рас- творѣ.
(N ₁ , O, SOA ₂ q)	86950	

О л о в о .

(Sn, Cl ₂)	80790	Образованіе безводнаго хлористаго соеди- ненія изъ металла и хлористаго газа.
(Sn, Cl ₄)	127240	} Образованіе гидрата изъ металла, кисло- рода и воды.
(Sn, O, H ₂ O)	68090	
(Sn, O ₂ , 2H ₂ O)	133490	} Кристал. гидронизир. хлористое олово. Кристал. двойная соль хлористаго калия и хлорнаго олова.
(SnCl ₂ , 2H ₂ O)	5720	
(SnCl ₄ , 2KCl)	24160	} Безводное хлористое олово. Двойная соль хлористаго калия и хлор- наго олова.
(SnCl ₄ , Aq)	29920	
(SnCl ₆ K ₂ , Aq)	— 3380	} Безводное хлористое олово. Кристал. водосодержащее хлористое олово.
(SnCl ₂ , Aq)	+350	
(SnCl ₂ , 2H ₂ O, Aq)	—5370	} Нейтрализационная теплота окисловъ для соляной кислоты.
(SnO ₂ H ₂ , 2HClAq)	2770	
(SnO ₄ H ₄ , 4HClAq)	3110	} Нейтрализационная теплота окисловъ для гидрата натрія.
(SnO ₂ H ₂ , 2NaOHAq)	215	
(SnO ₄ H ₃ , 4NaOHAq)	9560	} Водные растворы хлоридовъ изъ металла, хлора и воды.
(Sn, Cl ₂ , Aq)	81140	
(Sn, Cl ₄ Aq)	151160	} Реакція хлорнаго олова на хлористый ка- лий въ водяномъ растворѣ.
(SnCl ₄ Ag, 2HClAg)	—250	

Барій, Стронцій, Кальцій, Магній.

	Магній R = Mg	Кальцій R = Ca	Стронцій R = Sr	Барій R = Ba
(R, O)	145860	131360	130980	130380
(R, O, H ₂ O)	148960	146460	148180	148000
(R, O, Ag)	—	149460	157780	158260
(R, O ₂ , N ₂ O ₄)	—	207210	223880	229720
(R, O ₂ , SO ₂)	232310	248970	259820	266490
(R, Cl ₂)	151010	170230	184550	194250
(R, Br ₂)	—	141250	157700	169460
(R, J ₂)	—	107650	—	—
(R, Cl ₂ , 6H ₂ O)	183980	191980	203190	—
(R, Br ₂ , 6H ₂ O)	—	166850	181010	—
(R, Cl ₂ , 2H ₂ O)	—	—	—	201250
(R, Br ₂ , 2H ₂ O)	—	—	—	178570
(RCl ₂ , Aq)	35920	17410	11140	2070

	Магній R = Mg	Кальцій R = Ca	Стронцій R = Sr	Барій R = Ba
(RBr ₂ , Aq)	—	24510	16110	4981
(RS ₂ , Aq)	—	27690	—	—
(R, Cl ₂ , Aq)	186930	187640	195690	196320
(R, Br ₂ , Aq)	165050	165760	173810	174440
(R, J ₂ , Aq)	134630	135340	143390	144020
(RCl ₂ , 6H ₂ O)	32970	21750	18640	—
(RBr ₂ , 6H ₂ O)	—	25600	23310	—
(RCl ₂ , 2H ₂ O)	—	—	—	7000
(RBr ₂ , 2H ₂ O)	—	—	—	9110
(RO ₂ H ₂ Ag, 2HClAq)	27690	27900	27630	27180
(RO ₂ H ₂ Ag, SO ₃ Aq)	31220	31140	30710	36900

Ф о р м у л ь	Количество воды.	Теплота растворовъ.
MgCl ₂ , 6H ₂ O	400 мол.	+ 2950
CaCl ₂ , 6H ₂ O	400 >	— 4340
SrCl ₂ , 6H ₂ O	400 >	— 7500
BaCl ₂ , 2H ₂ O	400 >	— 4930
CaBr ₂ , 6H ₂ O	400 >	— 1090
SrBr ₂ , 6H ₂ O	400 >	— 7200
BaBr ₂ , 2H ₂ O	400 >	— 4130
MgN ₂ O ₆ , 6H ₂ O	400 >	— 4220
CaN ₂ O ₆ , 4H ₂ O	400 >	— 7250
SrN ₂ O ₆ , 4H ₂ O	400 >	— 12290
CaN ₂ O ₆	400 >	+ 3950
SrN ₂ O ₆	400 >	— 4620
BaN ₂ O ₆	400 >	— 9400
MgSO ₄ , 7H ₂ O	400 >	— 3910
CaSO ₄ , 2H ₂ O	— >	— 600
SrSO ₄	— >	—
BaSO ₄	— >	5580
М ѣ д ѣ.		

Р е а к ц і я.	Развитие теплот.	П о я с н е н і я.
(Cu ₂ , O)	40810	
(Cu ₂ , Cl ₂)	65750	
(Cu ₂ , Br ₂)	49970	
(Cu ₂ Sn)	32520	
(Cu ₂ O, 2HCl)	49300	
(Cu ₂ O, 2HBr)	60640	
(Cu ₂ O, 2HJ)	72150	
(Cu ₂ O, 2HClAq)	14160	
(Cu ₂ O, 2HBrAq)	20760	
(Cu ₂ O, 2HJAq)	33730	
(Cu, O)	37160	
(Cu, Cl ₂)	51630	
(Cu, Cl ₂ , Aq)	11080	
(Cu, Cl ₂ , Aq)	62710	
(Cu, Br ₂ , Aq)	40830	
(Cu, J ₂ , Aq)	10410	
(Cu, O, SO ₃ Aq)	55960	
(Cu, O, N ₂ O ₃ Aq)	52410	
(CuO, SO ₃ Aq)	18800	
(CuO, N ₂ O ₃ Aq)	15250	
(CuO, 2HClAq)	15270	
(CuO, 2C ₇ H ₄ O ₇ Aq)	13180	
		Безводная окись.
		Безводный хлоридъ.
		Теплота, выделяющ. при растворѣ хлорида.
		} Образование мѣдной соли въ водн. растворѣ
		Нейтрализационная теплота.

Р е а к ц і я.	Развитіе тепла.	П о я с н е н і я.
(Ag ₂ , O)	5900	
(Ag, Cl)	29380	
(Ag, Br)	22700	
(A, J)	13800	
(Ag, O, NO ₂)	31730	
(Ag, O ₂ SO ₂)	96200	
(AgNO ₃ , Aq)	—5400	
(AgSO ₄ , Aq)	—4480	
(Ag ₂ ON ₂ O ₃ Aq)	10880	
(Ag ₂ O, SO ₃ Aq)	14490	
(Ag ₂ , O, N ₂ O ₅ Aq)	16780	
(Ag ₂ , O, SO ₃ Aq)	20390	
(Ag ₂ O, 2HCl)	77220	
(Ag ₂ O, 2HBr)	90980	
(Ag ₂ O, 2HJ)	102140	
(Ag ₂ O, 2HClAq)	42580	
(Ag ₂ O, 2HBrAq)	51100	
(Ag ₂ O, 2HJAq)	63720	

З о л о т о .

Та модифікація, которая происходит при возстановлені слабого хлорнаго раствора при посредствѣ сѣрной кислоты.

(Au, Cl ₃)	22820	Теплота, образуемая отъ безводныхъ галондныхъ соединеній.
(Au, Br ₃)	8850	
(Au, Cl)	5810	Образован. тепл. отъ гидрата окиси золота.
(Au, Br)	— 80	
(Au, J)	— 5520	Теплота при раствореніи.
(Au ₂ , O ₃ , H ₂ O)	—13190	
(AuCl ₃ , Aq)	+ 4450	Нейтрализационная теплота гидрата окиси золота для 3 и 4 мол. соляной кислоты.
(AuBr, Aq)	— 3760	
(AuBr ₂ H, 5H ₂ Oaq)	—11400	Образование теплоты для нейтральныхъ растворовъ галондныхъ соединеній.
(AuO ₃ H ₃ , 3HBrAq)	29180	
(AuO ₃ H ₃ , 3HClAq)	18440	Образование теплоты для кислыхъ растворовъ галондныхъ соединеній.
(AuO ₃ H ₃ , 4HBrAq)	36780	
(AuO ₃ H ₃ , 4HClAq)	22970	
(Au, Cl ₃ , Aq)	27270	
(Au, Br, Aq)	5090	
(Au, Cl ₃ , HClAq)	31800	
(Au, Br ₃ , HBr, Aq)	12790	

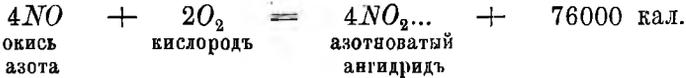
Сравненіе различныхъ возможныхъ и невозможныхъ, слѣдовательно въ послѣднемъ случаѣ только гипотетическихъ, химическихъ явленій, съ образующейся при этомъ теплотой (а на эту теплоту мы должны смотрѣть, какъ на различіе въ энергій съ одной стороны данныхъ химическихъ соединеній передъ химическими явленіями, — съ другой стороны

образующихся химических соединений, конечно вследствие этих явлений) приведет насъ къ уразумѣнію того важнаго значенія для химіи уже вышесказаннаго на стр. 255 закона и сжато выраженнаго подъ названіемъ «основнаго закона наибольшаго образованія теплоты».

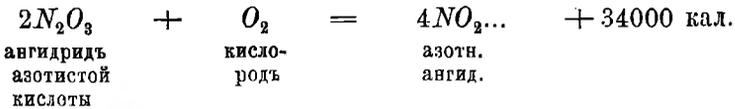
Нѣсколько въ этомъ отношеніи поучительныхъ и разительныхъ химическихъ явленій съ выдѣляющей при этомъ теплотой будутъ нами подвергнуты, такъ сказать, сравнительному обсужденію. Чисто опытнымъ путемъ дознано, что всякое химическое явленіе непосредственно сопровождается выдѣленіемъ теплоты. Если для данныхъ тѣлъ возможно нѣсколько соединений, то преимущественно произойдутъ таковыя, которыя при соединеніи выдѣлятъ наибольшее количество теплоты. Такимъ образомъ при окисленіи образуется наибольшая степень окисла, если ему соотвѣтствуетъ только наибольшее выдѣленіе теплоты. Если, напримѣръ, молекулы окиси азота приходятъ въ соприкосновеніе съ молекулами кислорода, то образуется газообразный азотистый ангидридъ:



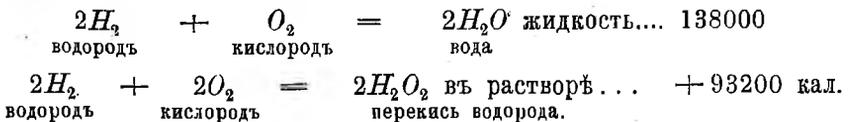
При реакціи же съ двумя молекулами кислорода образуется газообразный азотноватый ангидридъ:



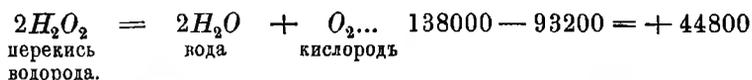
Въ послѣднемъ случаѣ образуется на 34000 кал. больше, чѣмъ въ первомъ. По этому при избыткѣ кислорода образуется постоянно высшая степень окисленія—именно азотноватый ангидридъ. Въ присутствіи азотистаго ангидрида и кислорода получается также азотноватый ангидридъ.



При соединеніяхъ водорода съ кислородомъ выдѣляются слѣдующія количества теплоты:



Поэтому при непосредственной реакции обоих элементов происходит только одноокись, вода, а не двуокись, перекись водорода. Даже больше того — перекись водорода стремится распадаться на воду и свободный кислородъ, такъ какъ при этомъ явленіи, какъ видно по вышесказаннымъ сравненіямъ, выдѣляется свободная теплота:



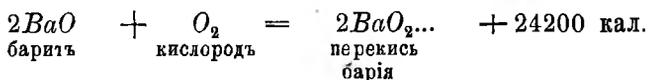
Отсюда ясно, что перекись водорода не можетъ образоваться непосредственно изъ кислорода и водорода, ибо при дальнѣйшемъ окисленіи воды въ перекись водорода могла бы образоваться потеря теплоты:



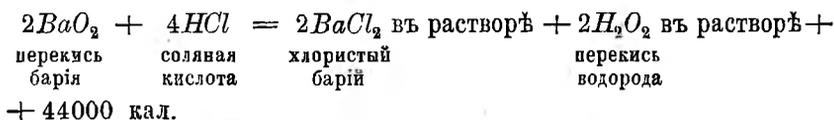
Образованіе перекиси водорода возможно только косвеннымъ путемъ, при содѣйствіи чужой энергіи, которая производитъ другія химическія явленія съ значительнымъ выдѣленіемъ теплоты.

Этою-то энергіей и обуславливается образованіе перекиси водорода.

Для полученія перекиси водорода связываютъ непосредственно безводный баритъ съ кислородомъ:

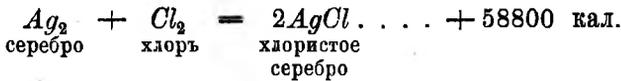


Тогда дѣйствуютъ на полученную съ выдѣленіемъ теплоты перекись барія слабымъ растворомъ соляной кислоты, вслѣдствіе чего получается хлористый барій и перекись водорода.

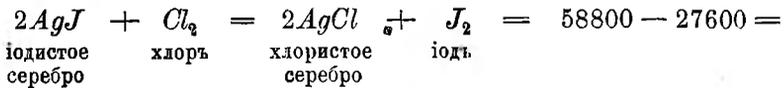


Хлористый барій, получаемый при этихъ явленіяхъ, доставляетъ всю необходимую энергію, которая идетъ на полученіе перекиси водорода и даетъ еще избытокъ, который обнаруживается выдѣленіемъ теплоты. Очень поучительные выводы изъ основнаго закона наибольшей работы или развитія теплоты можно получить изъ нижеслѣдующихъ реакцій, которыя можно получить при различныхъ условіяхъ.

Одни примѣры мы имѣемъ по таблицѣ VII на стр. 258 или на стр. 275.

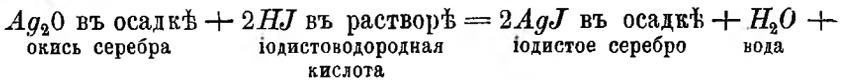
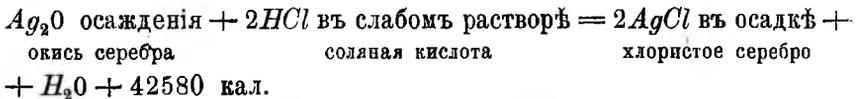


Вслѣдствіе этого возможно непосредственно вывести слѣдующее явленіе: такъ какъ при этомъ получается свободная кислота.

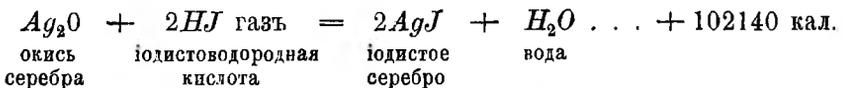
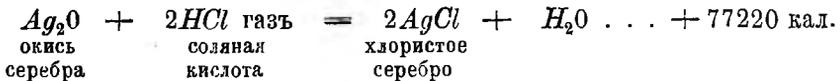


+ 31200 кал.

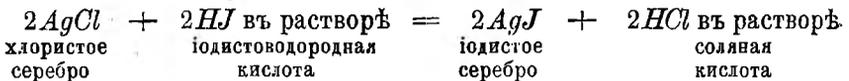
Съ другой стороны:



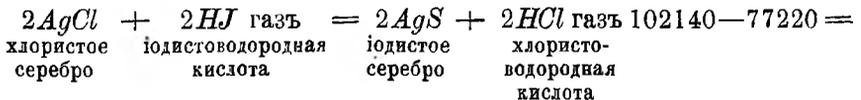
+ 63720 кал.



Поэтому получаютъ слѣдующія явленія:



63720—42580 = + 21140 кал.



= 24920 кал.

Такимъ образомъ іодистое серебро вслѣдствіе дѣйствія хлора можетъ быть обращено въ іодистое серебро, такъ какъ при этомъ освобождается свободная теплота. Наоборотъ, хлористое серебро можетъ быть обращено въ іодистое серебро, конечно не вслѣдствіе

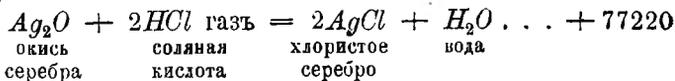
дѣйствія іода, ибо тогда теплота должна была бы быть связанной, не въ свободномъ состояніи, а отъ дѣйствія іодистоводородной кислоты, безразлично, будетъ ли эта кислота въ растворѣ, или газообразномъ видѣ, такъ какъ при этомъ равнымъ образомъ выдѣляется свободная кислота.

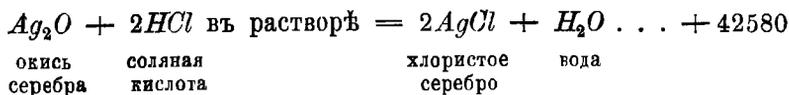
Возможность только что разсмотрѣнныхъ химическихъ явленій обуславливается такимъ образомъ связаннымъ со всякимъ химическимъ явленіемъ развитіемъ теплоты.

Еще разительнѣе выступаетъ зависимость химическихъ явленій отъ различныхъ переменъ энергіи по слѣдующему примѣру двойнаго разложенія. Трехсѣрнистая сурьма разлагается при обыкновенной температурѣ отъ дѣйствія соляной кислоты меньшей концентрации, чѣмъ HCl , $6H_2O$ съ образованіемъ теплоты на хлористую сурьму и сѣроводородъ. Если же потомъ къ этому раствору прибавить воды, дѣлающей этотъ растворъ слабѣе вышесказанныхъ предѣловъ, то сѣроводородъ, остающійся въ растворѣ, вновь даетъ трехсѣрнистую сурьму. Вновь прибавляя концентрированный растворъ соляной кислоты, мы опять получаемъ треххлористую сурьму и соляную кислоту. Прибавляя вновь воды, мы опять таки получимъ трехсѣрную сурьму. Такимъ образомъ эти оба взаимно противоположныя разложенія могутъ быть повторены по нѣскольку разъ.

Такое явленіе весьма легко объяснить на основаніи термическихъ данныхъ. Молекула хлористоводородной кислоты при разбавленіи большимъ количествомъ воды образуетъ $39300 - 22000 = 17300$, при разбавленіи малымъ количествомъ воды, количество теплоты уменьшается по мѣрѣ уменьшенія концентрации, такъ что вслѣдствіе этого сильнаго разбавленія воды количество теплоты снова уменьшается и доходитъ до 17300 кал.

Содержаніе энергіи концентрированной соляной кислоты, и еще больше хлористоводороднаго газа, превосходить такимъ образомъ содержаніе энергіи въ слабомъ растворѣ соляной кислоты. Это большое количество энергіи является какъ большое развитіе теплоты при одинаковыхъ химическихъ дѣйствіяхъ концентрированной, газообразной и сильно разведенной соляной кислоты; напри-
мѣръ:





Разница на $77200 - 42580 = 23640$ кал. будетъ принадлежать двумъ молекуламъ соляной кислоты. Поэтому эта разница для одной молекулы соляной кислоты будетъ $\frac{34640}{2} = 17320$ кал. Такимъ об-

разомъ, когда мы отъ газообразной кислоты переходимъ къ слабому раствору, то теплота нейтрализации уменьшается до 17320 кал. Различіе для количества сѣроводорода, эквивалентнаго одной молекулѣ соляной кислоты, будетъ составлять только 2375, такъ какъ теплота, поглощаемая одной молекулой сѣроводорода H_2S будетъ $4750 = 2 \times 2375$ кал.

Если же окись металла, при нейтрализации сѣроводородомъ, выдѣляетъ больше теплоты, чѣмъ при нейтрализации соляной кислотой, то тогда хлористый металлъ осаждается сѣроводородомъ въ видѣ сѣрнистаго металла.

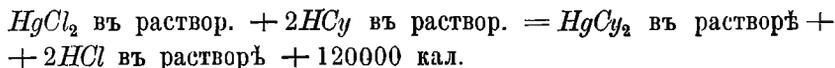
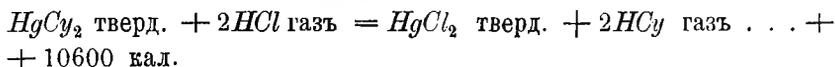
Наоборотъ, сѣрнистый металлъ разлагается соляной кислотой тогда, когда нейтрализационная теплота съ соляной кислотой будетъ больше, чѣмъ нейтрализационная теплота съ сѣроводородомъ. Последний случай мы имѣемъ при окиси сурьмы въ присутствіи концентрированныхъ растворовъ соляной кислоты или сѣроводорода. Поэтому трехсѣрнистая сурьма разлагается въ присутствіи концентрированнаго раствора соляной кислоты, такъ какъ при этомъ выдѣляется теплота.

При разбавленіи раствора содержаніе энергии такъ значительно уменьшается, что нейтрализационная теплота слабого раствора соляной кислоты съ окисью сурьмы дѣлается меньше, чѣмъ нейтрализационная теплота сѣроводорода. Поэтому слабый растворъ треххлористой сурьмы осаждается сѣроводородомъ; при этомъ опять такъ выдѣляется теплота.

Если же имѣютъ въ растворѣ окись сурьмы, соляную кислоту и сѣроводородъ, то въ осадкѣ вслѣдствіе обмѣна является трехсѣрнистая сурьма, которая опять получается въ растворѣ, смотря потому, дѣлаемъ ли мы растворъ болѣе слабымъ, прибавляя воды и переходя извѣстные предѣлы, или же дѣлаемъ растворъ болѣе концентрированнымъ прибавленіемъ соляной кислоты.

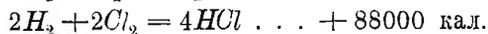
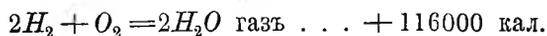
Эти отношенія вполне согласуются съ вышедоказанными наблюденіями. Правильность, съ которой происходятъ вышесказанныя явленія, обусловливается такимъ образомъ той правильностью, отъ которой зависитъ возможность выдѣленія теплоты.

Это большое различіе въ содержаніи энергіи между газообразной и находящейся въ растворѣ соляной кислотой, гдѣ, какъ мы видѣли, HCl при одинаковыхъ разложеніяхъ, какъ напримѣръ при соединеніяхъ съ основаніями для полученія хлоридовъ, въ газообразномъ состояніи потребляетъ больше на 17300 кал., чѣмъ въ слабомъ растворѣ, между тѣмъ это различіе для ціанистаго водорода CyH (смотри таблицу I) будетъ только 6100. Вотъ это различіе, повторяемъ мы, обусловливаетъ также слѣдующіе факты. Хлористоводородный газъ разлагаетъ непосредственно сухую ціанистую ртуть, съ образованіемъ безводной хлорной ртути. Наоборотъ ціанистоводородная кислота въ растворѣ вытѣсняетъ непосредственно соляную кислоту изъ раствора хлорной ртути и образуетъ ціанистую ртуть. При обѣихъ противоположныхъ реакціяхъ выдѣляется именно свободная теплота, которая и обусловливаетъ главнымъ образомъ это явленіе.

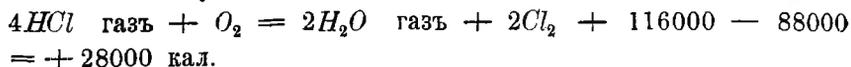


Измѣняя температуру, можно также вызвать вмѣсто положительнаго развитія тепла отрицательное, если только содержаніе энергіи при этомъ измѣняется, и такимъ образомъ мы получаемъ взаимно противоположныя реакціи. Примѣромъ для этого служить способъ Дэкона фабрикаціи хлора посредствомъ разложенія соляной кислоты съ помощью воздуха между 200 и 400°, между тѣмъ какъ при обыкновенной температурѣ наоборотъ — вода, хотя и медленно разлагается хлоромъ съ образованіемъ соляной кислоты и свободного кислорода.

Развитіе теплоты при этихъ обонхъ противоположныхъ явленіяхъ выводится слѣдующимъ образомъ: съ одной стороны



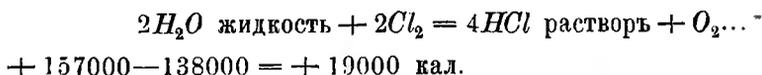
Отсюда слѣдуетъ:



Съ другой стороны:



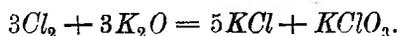
отсюда слѣдуетъ:



Этимъ только можно объяснить эти явленія, противоположныя по своему химическому смыслу, но вполне согласныя, такъ сказать, въ термическомъ смыслѣ, ибо эти противоположныя явленія связаны между собою выдѣленіемъ теплоты.

Значительное отрицательное образованіе теплоты приходится также на долю хлорноватой кислоты.

Эта послѣдняя поэтому не образуется прямо изъ элементовъ и воды. Извѣстно только образованіе ея въ формѣ калийной соли при дѣйствіи хлора на концентрированный растворъ калийной щелочи по уравненію:



Являющаяся при этомъ теплота весьма явственно указываетъ на то, что общая сумма развитія теплоты различныхъ явленій здѣсь положительна, какъ это и видно изъ вычисленія по вышеприведеннымъ термическимъ числамъ. Такимъ образомъ, невозможное само по себѣ химическое явленіе можетъ тогда только произойти, когда съ нимъ связаны такого рода взаимныя разложенія, что общая сумма отдѣльныхъ положительныхъ и отрицательныхъ развитій теплоты въ цѣломъ дастъ выдѣленіе тепла.

Такимъ же образомъ различныя окислы азота не могутъ непосредственно образоваться изъ элементовъ, такъ какъ при этомъ имѣетъ мѣсто поглощеніе тепла. Поэтому низшій окисль азота въ присутствіи кислорода переходитъ въ болѣе высокой ангидридъ азотистой и азотноватистой кислоты, такъ какъ при этой большей степени окисленія выдѣляется теплота (см. стр. 212).

Взаимное вытѣсненіе кислорода, хлора, брома и іода изъ ихъ соединений съ металлами и металлоидами зависитъ отъ того количества тепла, которое освобождается при непосредственномъ со-

единеніи металла или металлоида съ эквивалентными количествами одного изъ вышесказанныхъ элементовъ. Знаніе этихъ количествъ тепла приводитъ насъ къ тому, что мы напередъ можемъ предугадать, такъ сказать, смыслъ, особенность, а также и ходъ, или направленіе реакціи.

При соединеніи *собственно металловъ* съ кислородомъ, хлоромъ и газообразнымъ бромомъ и іодомъ для полученія твердыхъ безводныхъ соединеній мы имѣемъ слѣдующія числа выдѣленія тепла:

Металлъ	$\frac{1}{2}O = 8$	$Cl = 35,5$	$Br = 80$	$I = 127$
<i>K</i>	< 69800 ¹⁾	105000	100400	85400
<i>Na</i>	< 67800 ¹⁾	97300	90400	74200
$\frac{1}{2}Ca$	66000	85100	75800	59300
$\frac{1}{2}Sr$	65700	92300	84000	67000
$\frac{1}{2}Zn$	43200	48600	43100	30000
$\frac{1}{2}Cd$ близко въ этому	33200 ²⁾	46600	42100	27900
$\frac{1}{2}Pb$	25500	42600	38500	26400
$\frac{1}{2}Cu$ ²⁾	21000	33100	30000	21900
$\frac{1}{2}Hg$	15500	31400	30400	22400
$\frac{1}{2}Hg$ ²⁾	21100	40900	39200	29200
<i>Ag</i>	3590	29250	27700	19700

¹⁾ Это число показываетъ тепло, образующееся при образованіи гидрата, который заключаетъ въ себѣ $\frac{1}{2}H_2O$, что по аналогіи со щелочно-земельными металлами по крайней мѣрѣ составляетъ отъ 8000 до 10000 кал.

²⁾ При образованіи закиси хлористаго соединенія и т. д.

Эти числа мы получаемъ для обыкновенной температуры. Если эти числа мы отнесемъ къ температурѣ 400° или 500°, предполагая вмѣстѣ съ тѣмъ, что соединенія будутъ тверды, а составныя части газообразныя, то тогда разница въ теплотѣ при образованіи окиси и галоидной соли дойдетъ до + 1000 — 800 кал.

Металлоиды и нѣсколько металловъ, которые образуютъ также окислы, хлориды и т. д., показываютъ слѣдующія числа выдѣленія теплоты:

О л о в о:

$Sn + O$	= SnO содержащее воду . . .	+ 69000
$Sn + O_2$	= SnO_2 содержащее воду . .	+ 135200
$Sn + Cl_2$	= $SnCl_2$ безводное кристал.	+ 80800
$Sn + Cl_4$	= $SnCl_4$ жидкое	+ 127200
$Sn + Br_2$ газъ	= $SnBr_2$ безводное, кристал.	+ 71400
$Sn + Br_4$ газъ	= $SnBr_4$ безводное, кристал.	+ 115400
$Sn + Br_4$ газъ	= $SnBr_4$ жидкое	+ 112400

К р е м н и й.

$Si + Cl_4$	$= SiCl_4$ жидкое	+ 157600
$Si + O_2$	$= SiO_2$ въ растворѣ	+ 207400
$Si + Br_4$ газъ	$= SiBr_4$ жидкое	+ 120400
$Si + J_4$ газъ	$= SiJ_4$ въ растворѣ	+ 58000

А л ю м и н и й.

$Al_2 + O_3$	$= Al_2O_3$. . . приблизительно	+ 391600
$Al_2 + Cl_6$	$= Al_2Cl_6$ безводное	+ 321800
$Al_2 + Br_6$ газъ	$= Al_2Br_6$ безводное	+ 265200
$Al_2 + J_6$ газъ	$= Al_2J_6$ безводное	+ 172600

Б о р ъ.

$B + Cl_3$	$= BCl_3$ газъ	+ 104000
$B + Br_3$ газъ	$= BBr_3$ жидкое	+ 73100
$B + \frac{1}{2}O_3$	$= \frac{1}{2}B_2O_3$ твердое	+ 156300

Ф о с ф о р ъ.

$P + \frac{1}{2}O_5$	$= \frac{1}{2}P_2O_5$ безводн. фосфорн. кислота.	+ 181900
$P + \frac{1}{2}O_3$	$= \frac{1}{2}P_2O_3$ безводное	+ 37400
$P + Cl_5$	$= PCl_5$	+ 107800
$P + Cl_3 + O$	$= PCl_3O$	+ 142600
$P + Cl_3$	$= PCl_3$ жидкое	+ 75800
$P + Br_3$ газъ	$= PBr_3$ газъ	+ 54600
$P + Br_3$ жидкое	$= PBr_3$ жидкое	+ 42600
$P + J_3$ газъ	$= PJ_3$ кристалл.	+ 26700
$P + J_3$ твердое	$= PJ_3$ кристалл.	+ 105000

М ы ш ь я к ъ.

$As + \frac{1}{2}O_3$	$= \frac{1}{2}As_2O_3$ безводное	+ 109700
$As + \frac{1}{2}O_3$	$= \frac{1}{2}As_2O_3$ безводное	+ 77300
$As + \frac{1}{2}O_3$	$= \frac{1}{2}As_2O_3$ въ растворѣ	+ 73500
$As + Cl_3$	$= AsCl_3$ жидкое	+ 69400
$As + Br_3$ газъ	$= AsBr_3$ кристалл.	+ 59100
$As + Br_3$ жидкое	$= AsBr_3$ кристалл.	+ 47100
$As + J_3$ газъ	$= AsJ_3$ кристалл.	+ 28800
$As + J_3$ твердое	$= AsJ_3$ кристалл.	+ 12600

В о д о р о д ъ.

$H + Cl$	$= HCl$ газъ	+ 22000
$H + Cl$	$= HCl$ въ растворѣ	+ 39300
$H + Br$ газъ	$= HBr$ газъ	+ 13500

$H + Br$ газъ	$= HBr$ въ растворѣ	+ 33500
$H + J$ газъ	$= HJ$ газъ	— 800
$H + J$ газъ	$= HJ$ въ растворѣ	+ 18600
$H + \frac{1}{2}P$	$= \frac{1}{2}H_2S$ газъ	+ 4600
$H + \frac{1}{2}S$	$= \frac{1}{2}H_2S$ въ растворѣ	+ 5900
$H + \frac{1}{2}O$	$= \frac{1}{2}H_2O$ газъ	+ 29500
$H + \frac{1}{2}O$	$= \frac{1}{2}H_2O$ жидкое	+ 34500

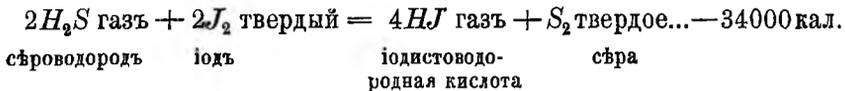
Хлорный газъ долженъ по вышесказаннымъ числамъ разлагать всѣ безводные металлоидные окислы первой таблицы, образуя солеобразные хлориды. Опытнымъ путемъ эти явленія получаются при постепенномъ возвышеніи температуры. Соединенія же, гдѣ кислородъ замѣщаетъ хлоръ, будутъ тогда только находиться въ полномъ соотвѣтствіи съ вышеприведенными (на таблицѣ второй) числами развитія теплоты при соединеніи съ металлами и металлоидами, когда они образуютъ такіе кислые хлориды, какъ, напримѣръ, фосфоръ и кремній и т. д., гдѣ развитіе теплоты у нихъ меньше будетъ, чѣмъ у соотвѣтствующихъ окисловъ. По обозначеннымъ числамъ развитія теплоты можно напередъ предусмотрѣть непосредственное и энергическое вытѣсненіе іодистаго газа кислородомъ въ такихъ соединеніяхъ, какъ напр.: іодистый магній и іодистый цинкъ, а также іодистый калий—тѣло безводное и весьма красиво кристаллизующееся. Этому соотвѣтствуетъ большее образованіе тепла у образующихся окисловъ, чѣмъ у соотвѣтствующихъ имъ іодистыхъ соединеній. Напротивъ, для ртути и серебра образованіе тепла больше для іодистыхъ соединеній, чѣмъ для соотвѣтствующихъ имъ окисловъ. Поэтому въ этихъ окислахъ іодъ легко вытѣсняетъ кислородъ, между тѣмъ какъ обратныя реакціи не могутъ быть наблюдаемы. Отъ калия и натрія іодъ при высокой температурѣ долженъ совершенно вытѣснить кислородъ, какъ это и наблюдается при темно-красномъ каленіи. Однако до извѣстной степени можно наблюдать и противоположную реакцію, но, конечно, только при болѣе низкой температурѣ, и кромѣ того тутъ необходимы еще нѣкоторыя другія условія. И, дѣйствительно, іодистый калий при температурѣ 400° или 500° поглощаетъ кислородъ, образуя при этомъ іодноватую соль. Эта реакція находится однако въ полной гармоніи съ принципомъ наибольшей работы, такъ какъ образованіе каждаго эквивалентнаго іодата вслѣдствіе дѣйствія кислорода на іодистый калий, выдѣляло бы при обыкно-

венной температурѣ 44100 кал., и эта энергія дѣйствуетъ отчасти, вытѣсняя одновременно известное количество іода кислородомъ.

Изъ вышеприведенныхъ чиселъ развитія теплоты слѣдуетъ также разложеніе водородистыхъ кислотъ металлами. Мы знаемъ, что кромѣ металловъ щелочно-земельныхъ—цинкъ, кадмій и олово, а также свинецъ, мѣдь, серебро и ртуть легко подвергаются дѣйствію іодисто-и бромисто-водородной кислоты, а нѣсколько труднѣе соляной кислоты. Только палладій и платина, которые при образованіи хлоридовъ выдѣляютъ тепло 26300 и 22600 кал. (между тѣмъ какъ хлоръ съ водородомъ, образуя соляную кислоту, выдѣляютъ тепло 22000) и при температурѣ 550 не разлагаютъ соляной кислоты.

Этотъ фактъ можно также себѣ объяснить незначительнымъ образованіемъ тепла и непостоянствомъ тѣхъ хлоридовъ, которые при надлежащей температурѣ не могутъ дѣйствовать для обмѣннаго дѣйствія металловъ и соляной кислоты.

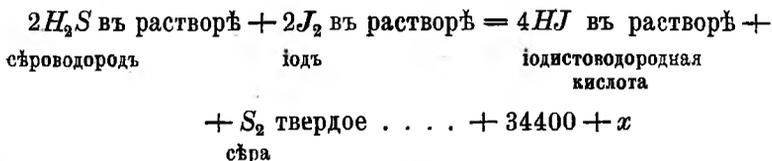
Поучительнымъ примѣромъ для зависимости начала, такъ сказать, хода химическихъ явленій отъ связаннаго съ ними выдѣленія тепла можетъ служить слѣдующій фактъ: іодъ дѣйствуетъ на сѣроводородъ въ различныхъ количествахъ при разныхъ обстоятельствахъ. Исключивъ воду, сѣроводородъ не дѣйствуетъ на іодъ, ни на твердый ни на газообразный, также на іодъ, растворенный въ сухомъ сѣроуглеродѣ. Объясненіе для этого факта будетъ въ томъ отрицательномъ развитіи тепла, которое должно было бы наступить при двойномъ разложеніи



Это отрицательное образованіе тепла составляетъ изъ тепла разложенія, т. е. изъ потраченнаго образованія тепла для двухъ молекулъ сѣроводорода съ обратнымъ обозначеніемъ = $4600 \cdot 2 = -9200$ и изъ образованія тепла (для нихъ отрицательнаго) для четырехъ молекулъ $HJ = -6200 \cdot 4 = -24800$ кал., общая сумма которыхъ составляетъ: $(-9200) + (-24800) = -34000$ кал.

Согласно основному закону наибольшаго развитія тепла выше-сказанное двойное разложеніе само по себѣ не можетъ образоваться. Но оно можетъ произойти въ присутствіи воды.

Причина этого лежитъ въ томъ, что вслѣдствіе значительнаго положительнаго развитія тепла при раствореніи образовавшейся іодистоводородной кислоты можно преодолѣть отрицательную сумму другаго развитія тепла, такъ что дана возможность развитію тепла, а вслѣдствіе этого является и возможность двойнаго разложенія. Слѣдовательно, въ присутствіи воды мы имѣемъ:



гдѣ x само по себѣ обозначаетъ отрицательное тепло отъ растворенія іода въ растворѣ и берется съ положительнымъ знакомъ. Это положительное развитіе тепла составляетъ изъ тепла разложенія, т. е. изъ потраченнаго образованія тепла для двухъ молекулъ H_2S въ растворѣ съ обратнымъ знакомъ $= -9200 \cdot 2 = -18400$; изъ образованія тепла для четырехъ молекулъ HI въ растворѣ $+13200 \cdot 4 = +52800$; изъ незначительнаго количества тепла x , которое іодъ поглощаетъ при раствореніи, слѣдовательно въ растворенномъ состояніи больше содержитъ, чѣмъ въ твердомъ. Общая сумма поэтому будетъ $+52800 - 18400 + x = +34400$ кал. Кромѣ незначительнаго количества x , которымъ можно пренебречь, другая положительная сумма представляетъ образованіе тепла растворенной іодистоводородной кислоты. Она въ свою очередь будетъ суммой образованія тепла для іодистоводороднаго газа: $-6200 \cdot 4 = -24800$ кал. и теплоты раствора для іодистоводороднаго газа: $+19400 \cdot 4 = +77600$ кал., которое $77600 - 24800 = +52800$ кал., слѣдовательно показываетъ вышесказанную положительную сумму. Настоящая причина положительнаго развитія тепла въ присутствіи воды заключается поэтому въ значительномъ поглощеніи тепла іодистоводороднымъ газомъ черезъ посредство воды.

Теперь же вслѣдствіе поглощенія одинаковыхъ количествъ іодистоводородной кислотой тѣмъ менѣе является свободная кислота, чѣмъ больше іодистоводородной кислоты вода уже содержитъ.

Поэтому положительная сумма всего развитія тепла должна уменьшаться вмѣстѣ съ прибавленіемъ іодистоводородной кислоты въ жидкости. Если же эта сумма спустилась до $+18000$ кал., то тогда положительное и отрицательное развитіе тепла взаимно уничто-

сѣководорода и не теряетъ темнаго цвѣта, вслѣдствіе присутствія свободнаго іода; при взбалтываніи же съ водой цвѣтъ пропадаетъ, если только не было въ растворѣ избытка іода, а также получается въ началѣ сѣрная муть, исчезающая потомъ вслѣдствіе растворенія въ сѣроуглеродѣ. Изъ послѣдняго примѣра видно, что на основаніи зависимости химическихъ двойныхъ разложеній отъ положительныхъ или отрицательныхъ измѣненій въ энергіи мы имѣемъ также термохимическое обоснованіе въ подраздѣленіи металловъ на группы, смотря, какое дѣйствіе на нихъ производитъ сѣководородъ.

Нѣкоторые металлы уже въ кислотѣ растворѣ при дѣйствіи сѣководорода получаютъ въ осадкѣ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ; другіе въ нейтральномъ растворѣ вслѣдствіе дѣйствія сѣрнистаго калия, или, какъ это обыкновенно дѣлается, въ пересыщенномъ растворѣ амміака при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія. Эти факты легко объясняются на основаніи термохимическихъ отношеній. Они являются также какъ вполне необходимое слѣдствіе основнаго закона «наибольшей работы» при сравненіи съ одной стороны нейтрализационной теплоты данныхъ основаній посредствомъ соляной кислоты, съ другой стороны — при посредствѣ сѣководорода.

Слѣдующее сопоставленіе развитія тепла касается многихъ металловъ, получаемыхъ въ осадкѣ изъ солянаго раствора съ помощью сѣководорода при явленіяхъ, обозначенныхъ въ первомъ столбцѣ подъ названіемъ «реакцій»; для прочихъ основаній въ остальныхъ столбцахъ:

Таблица I.

Реакція	CdO_2H_2	PbO	CuO	HgO	H_2O	Cu_2O	Ag_2O
(Основан. $HsSAq$)	27370	29200	31670	45300	38490	38530	58510
(Основан. $2HClAq$)	20290	15390	15270	18920	27520	14660	42580
Разница	+ 7080	+ 13810	+ 16400	+ 26380	+ 10970	+ 23870	+ 15930
Реакція	CdO_2H_2	PbO	CuO	HgO	H_2O	Cu_2O	Ag_2O

При обращеніи хлористоводородной соли въ сѣрнистый металлъ нейтрализационная теплота для хлористоводородной кислоты будетъ въ связанномъ состояніи, такъ какъ хлористоводородная кислота опять освобождается отъ основанія, и нейтрализационная теплота дѣлается свободной для сѣководорода. Слѣдовательно все развитіе тепла равняется нейтрализационной теплотѣ сѣководорода безъ ней-

трализаціонной теплоты хлористоводородной кислоты. Такъ какъ для основанія таблицы I эта разница будетъ всегда положительной, то вслѣдствіе этого химическое явленіе сопровождается образованіемъ тепла, — и реакція можетъ совершиться. Кадмій, свинець, жѣзь, ртуть, таллій, серебро не получаютъ въ осадкѣ при дѣйствіи сѣроводорода изъ одинаково крѣпкихъ растворовъ хлористоводородной кислоты, какъ сѣрнистые металлы соотвѣтствующихъ окисловъ. Газообразная или очень концентрированная хлористоводородная кислота, разлагая обратно данные сѣрнистые металлы съ образованіемъ сѣроводорода, также подтверждаетъ зависимость химическихъ явленій отъ возможности образованія тепла. А именно то количество хлористоводородной кислоты, которое мы только что привели въ вышесказанной таблицѣ, т. е. $2HCl$, растворенное въ большомъ количествѣ воды поглощаетъ $2.17320=34640$ кал.; сѣроводородъ поглощаетъ только 4750 единицъ тепла.

Поэтому употребляя обѣ кислоты не въ разбавленныхъ растворахъ, а въ видѣ газовъ, нейтрализаціонная кислота $2HCl$ возрастаетъ до 34640 кал., для H_2S только 4750. Здѣсь имѣютъ при исключеніи воды слѣдующія числа развитія теплоты, которыя получаютъ изъ чиселъ первой таблицы при прибавкѣ съ одной стороны 34640, а съ другой стороны 4750.

Таблица II.

(Основан. H_2S)	32120	33950	36420	50050	43240	43280	63260
(Основан. $2HCl$)	54930	50030	49910	53560	62160	49300	77220
	— 22810 —	16080 —	13490 —	3510 —	18920 —	6020 —	13960
Реакція	MnO_2H_2	FeO_2H_2	NiO_2H_2	CoO_2H_2	ZnO_2H_2		

Для газообразныхъ кислотъ отношеніе измѣняется вслѣдствіе того, что у $2HCl$ нейтрализаціонная теплота будетъ больше, чѣмъ у H_2S . Поэтому разложеніе хлористыхъ металловъ съ помощью сѣроводорода было бы связано съ поглощеніемъ тепла. Поэтому этой реакціи быть не можетъ, но, конечно, является возможнымъ обратный случай, т. е. разложеніе сѣрнистаго металла хлористоводороднымъ газомъ, гдѣ развитіе тепла равно вышесказанной разности таблицы II, взятой съ положительнымъ знакомъ. По термическому отношенію, а вмѣстѣ съ тѣмъ по химическому дѣйствію концентрированная хлористоводородная кислота стоитъ весьма близко къ газо-

образной соляной кислотѣ при образованіи водянаго раствора (вслѣдствіе поглощенія хлористоводороднаго газа водой), извѣстной степени концентраціи теплота, освобожденная въ началѣ двумя молекулами $2HCl$ въ размѣрѣ 34640, становится все меньше, пока при полномъ насыщеніи она не достигаетъ нуля. Слѣдовательно послѣднія доли поглощенной хлористоводородной кислоты обладаютъ такой же энергіей, какъ и газообразная хлористоводородная кислота. Поэтому концентрированная дымящаяся соляная кислота въ достаточномъ количествѣ обладаетъ энергіей почти близкой къ энергіи газообразной хлористоводородной кислоты.

Точно такимъ же образомъ, такъ сказать, на термическихъ основаніяхъ металлы — кадмій, свинець, мѣдь, ртуть, таллій, серебро въ концентрированномъ соляномъ растворѣ не осаждаются сѣроводородомъ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ. Напротивъ, сѣрнистые металлы послѣднихъ посредствомъ концентрированной соляной кислоты разлагаются съ образованіемъ сѣроводорода. Этотъ обратный химическій случай наблюдается также для сурьмы, смотря по тому, взята ли концентрированная, или разбавленная соляная кислота. Другая группа металловъ въ соляныхъ растворахъ не получается въ осадкѣ, какъ это показываютъ нижеприведенныя числа развитія тепла.

Т а б л и ц а III.

(Основаніе H_2SAg)	10700	14570	18630	17410	18580 *)
(Основаніе $2HClAg$)	22950	21390	22580	21140	20290
Разница	— 12250	— 6820	— 3550	— 3730	— 1710

Числа развитія тепла для этихъ основаній съ соляной кислотой будутъ больше, чѣмъ съ сѣроводородомъ. Такимъ образомъ это обращеніе растворенныхъ хлоридовъ въ сульфиды, получаемые въ осадкѣ, будетъ обуславливаться обозначенными числами поглощенія тепла при «разницѣ».

Но совсѣмъ другія отношенія получатся, если мы послѣ нейтрализаціи, или пересыщенія раствора амміакомъ, будемъ пользоваться сѣрнистымъ аммоніемъ, или еще сѣрнистымъ калиемъ, и такимъ образомъ въ нейтральныхъ или щелочныхъ растворахъ сѣроводородъ получитъ возможность дѣйствовать:

*) Это число — среднее между опредѣленіемъ Томсона и Бергело.

Далѣ приняты въ расчетъ развитіе тепла при соединеніи амміака, или щелочи съ сѣроводородомъ и съ соляной кислотой:

(Na_2OAg, H_2SAg)	+ 7750 кал.
$(Na_2OAg, 2HClAg)$	+ 27450 »
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
Разница	19700 кал.
$([NH_4]_2OAg, H_2SAg)$	+ 6270 кал.
$([NH_4]_2OAg, 2HClAg)$	+ 24720 »
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
Разница	18450 кал.

Развитіе тепла для щелочей съ кислотами будетъ больше, чѣмъ съ сѣроводородомъ, такъ какъ возможное здѣсь двойное разложеніе сѣрнистаго калия соляной кислотой даетъ возможность выдѣленію тепла, которое здѣсь гораздо больше, чѣмъ по таблицѣ III для разложенія хлористаго металла посредствомъ сѣроводорода. Поэтому возможно развитіе тепла, если мы комбинируемъ оба явленія, т. е. если мы въ нейтральномъ растворѣ данные хлористые металлы обрабатываемъ сѣрнистымъ натріемъ, или сѣрнистымъ аммоніемъ. При этихъ обстоятельствахъ хлористые металлы получаютъ въ осадкѣ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ, а сѣрнистыя щелочи въ видѣ хлористыхъ щелочей. Если же это происходитъ, напримѣръ, въ растворѣ закиси желѣза, то мы имѣемъ слѣдующія отдѣльныя явленія:

Развитіе тепла.

- | | |
|--|------------|
| 1) отдѣленіе закиси желѣза отъ соляной кислоты — | 21390 кал. |
| 2) соединеніе » » съ сѣроводородомъ . . | + 14570 » |
| 3) отдѣленіе амміака отъ сѣроводорода | — 6270 » |
| 4) соединеніе » съ соляной кислотой | + 24720 » |

Общая сумма . . . + 11630 кал.

Общая сумма развитія тепла будетъ положительна при обращеніи хлористоводородной закиси желѣза сѣрнистымъ аммоніемъ въ сѣрнистое желѣзо. Поэтому и совершаются эти связанныя между собою и взаимно зависящія другъ отъ друга явленія. На такомъ же точно основаніи металлы таблицы III, именно марганецъ, желѣзо, никкель, кобальтъ, цинкъ, которые въ соляномъ растворѣ при посредствѣ сѣроводорода не получаютъ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ; но если мы обрабатываемъ нейтральный, или щелочной растворъ сѣроводородомъ, мы получаемъ сѣрнистые металлы, а также

при прибавленіи сѣрнистаго аммонія къ нейтральному, или перещенному раствору амміакомъ.

Точно такія свойства, какъ въ соляныхъ растворахъ, будутъ имѣть металлы въ азотнокислыхъ растворахъ. Слѣдовательно, мы получимъ почти одинаковыя числа развитія тепла, если мы въ разсмотрѣнныхъ явленіяхъ вмѣсто соляной кислоты введемъ азотную кислоту.

Какъ строго химическія свойства зависятъ отъ измѣненій энергии, находящихся въ связи съ химическими явленіями, можно видѣть также по слѣдующему примѣру.

Приведенный въ таблицѣ II цинкъ не осаждается изъ соляныхъ растворовъ сѣрводородомъ, такъ какъ здѣсь потребовалось бы поглощеніе тепла на 1710 кал. Но изъ уксуснокислаго раствора при прибавленіи сѣрводорода мы получаемъ сѣрнистый цинкъ. Но и это взаимнопротивоположное химическое отношеніе стоитъ въ полной гармоніи съ основнымъ закономъ наибольшаго развитія тепла. Слѣдующее сравненіе, касающееся этого развитія тепла, ясно это доказываетъ:

$$\begin{array}{r} (ZnO Aq, H_2S Aq) + 18580 \text{ кал.} \\ (ZnO Aq, 2C_2H_4O_2 Aq) + 18030 \text{ »} \\ \hline \text{Разница . . . + 550 кал.} \end{array}$$

Образованіе тепла въ данномъ случаѣ должно произойти, такъ какъ является избытокъ тепла на 550 кал., между тѣмъ какъ въ соляномъ растворѣ этого быть не можетъ, хотя въ томъ и другомъ случаѣ это зависитъ отъ термическихъ основаній. На основаніи вышеприведеннаго мы имѣемъ возможность раздѣлить тяжелые металлы на таковыя, которые уже въ солянокисломъ или въ азотнокисломъ растворѣ осаждаются сѣрводородомъ въ видѣ сѣрнистыхъ металловъ, и на таковыя, которые осаждаются въ нейтральномъ растворѣ сѣрнистымъ калиемъ. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ основаніемъ опять таки служатъ термическія явленія.

Далѣе мы имѣемъ соединенія, получаемыя при соединеніи сѣрводорода съ щелочами и щелочно-земельными металлами, въ растворѣ. При этомъ послѣдніе, какъ это видно по вышеприведеннымъ термохимическимъ числамъ, не могутъ образоваться при избыткѣ соляной, или азотной кислоты.

Такимъ образомъ объясняется раздѣленіе легкихъ и тяжелыхъ металловъ на три группы; первая группа—металлы, осаждающіеся изъ солянокислаго или азотнокислаго раствора сѣроводородомъ; вторая—металлы, осаждающіеся изъ нейтральнаго раствора сѣрнистымъ аммоніемъ; третья—металлы, остающіеся въ растворѣ какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ.

По этимъ примѣрамъ мы видимъ, что если при перегруппировкѣ элементарныхъ атомовъ химическія двойныя разложенія даютъ продукты, отличающіеся отъ дѣйствующихъ другъ на друга тѣмъ по свойству основныхъ химическихъ молекулъ, то тогда лишь только они могутъ обойтись безъ присутствія между ними чуждой энергіи, если только они даютъ свободную теплоту.

Иначе будетъ при другихъ случаяхъ, при которыхъ послѣднія химическія основныя молекулы не перетерпѣваютъ никакой перемѣны, но только лишь другимъ образомъ группируются. Такимъ образомъ при раствореніи, напримѣръ, соли въ водѣ, химическія основныя молекулы остаются безъ перемѣны. При раствореніи, напримѣръ, хлористаго калия въ водѣ тратится тепло, такъ какъ по таблицѣ VII



Такимъ образомъ водный растворъ хлористаго калия при одинаковой температурѣ содержитъ на 4400 единицъ тепла больше, чѣмъ обѣ составныя части—хлористый калий и вода, взятыя отдѣльно. Не смотря на это, при взаимномъ прикосновеніи хлористаго калия и воды происходитъ раствореніе безъ содѣйствія чуждой энергіи, при чемъ необходимое тепло для растворенія массы само извлекается при охлажденіи раствора до 12,6°.

Такъ называемые охлажденные растворы даютъ дальнѣйшія доказательства въ пользу зависимости *измѣненія въ расположеніи неизмѣнно остающихся основныхъ химическихъ молекулъ* отъ являющагося при этомъ развитія тепла. Существенное основаніе для этого факта будетъ лежать въ представленіи себѣ сущности *физическихъ измѣненій* въ состояніи тѣлъ, при раствореніи, испареніи и плавленіи. Но дальнѣйшее разсмотрѣніе этого вопроса сильно уклонило бы отъ нашей цѣли.

При томъ вышеприведенные примѣры, которые мы могли бы легко увеличить, для собственно химическихъ явленій привели

насть въ тому безспорному выводу, что *возможность развитія тепла есть необходимое условіе для совершенія химическихъ двойныхъ разложеній*. Только тѣ химическія явленія могутъ самостоятельно произойти, которыя связаны съ образованіемъ тепла. Но можно и другія химическія явленія осуществить, если мы включаемъ ихъ въ такую цѣпь химическихъ явленій, общая сумма которой даетъ развитіе тепла, при чемъ часть этихъ химическихъ явленій съ поглощеніемъ тепла преодолевается другой частью химическихъ явленій съ образованіемъ тепла.

Такимъ образомъ, зная тепловыя отношенія химическихъ двойныхъ разложеній, мы можемъ напередъ судить объ осуществимости даннаго химическаго двойнаго разложенія. Ежели оно непосредственно неосуществимо, мы все таки можемъ найти путь сдѣлать его осуществимымъ. Въ этомъ состоитъ непосредственное важное практическое значеніе термохимическихъ изслѣдованій.

По вышеприведеннымъ объясненіямъ химическія явленія обуславливаются содержаніемъ энергіи, которая связана съ различнымъ распредѣленіемъ элементарныхъ атомовъ. Тѣмъ не менѣе однако нельзя себѣ составить вполне точнаго представленія о химическихъ явленіяхъ, если мы при сочетаніи тѣлъ не будемъ знать касающихся до этихъ тѣлъ отношеній въ энергіи. Последнее служитъ основаніемъ для различныхъ комбинацій въ сочетаніи тѣлъ.

